

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jacques VERNOIS

PREMIÈRE THÈSE

Recherches analytiques sur le Protactinium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 juin 1963 devant la Commission d'examen

M. R. DAUDEL

Président

M. G. BOUSSIÈRES

Mlle C. FERRADINI

} *Examineurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jacques VERNOS

PREMIÈRE THÈSE

Recherches analytiques sur le Protactinium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 juin 1963 devant la Commission d'examen

M. R. DAUDEL

Président

M. G. BOUSSIÈRES

Mlle C. FERRADINI

} *Examineurs*



PROFESSEURS

Doyen ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	NOIROT	Evolution des êtres organisés
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée	PANNETIER	T Chimie (Orsay)
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	POSSOMPE	T Biologie animale (P.C.B.)
PREYOST	T Chimie organique	PULLMANN	T Chimie théorique
WYART	T Minéralogie et Cristallogr.	TELLAC	T Physique nucléaire et radioactivité
TEISSIER	T Zoologie	TONNELAT	Biol. physico-chimique
MANGENOT	T Biologie végétale (Orsay)	VILLE	T Econométrie
P. AUGER	T Physique quantique et relativité	WILLEMART	Chimie (P.C.B.)
MONNIER	T Physiologie des Fonctions	DODE	T Chimie (Orsay)
PIVETEAU	T Paléontologie	FREYMAN	T Physique (S.P.C.N.)
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	GUINOCHET	T Biol. Vég. (Orsay)
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
LAFITTE	T Chimie Générale	Mlle JOSIEN	T Chimie (P.C.B.)
FAVARD	T Géométrie supérieure	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
COULOMB	T Physique du Globe	ARNOULT	T Electronique (Orsay)
Mlle COUSIN	T Biologie	CHAPELLE	T Physique (Orsay)
CHRETIEN	T Chimie minérale	DELANGE	T Mathématiques (Orsay)
DRACH	T Zoologie	DENY	T Mathématiques générales (Orsay)
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
EPHROSSI	T Génétique	LUCAS G.	T Géologie
RIVIERE	T Géologie (Orsay)	ALLARD	T Chimie Physique
GAUTHERET	T Biologie (PCB)	BERTHELOT	T Physique fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
R. LUCAS	T Recherches Physiques	BRICARD	T Météorologie
A. THOMAS	T Biol. cellulaire	Mme ALBE-FESSARD	Psychophysiol.
ARNULF	T Optique appliquée	FRIEDEL	Physique des Solides (Orsay)
M. MORAND	T Physique Enseignement	M. JULIA	Chimie Organ. Structurale
SOLLEILLET	T Physique (P.C.B.)	LENDER	Biol. Animale (S.P.C.N.) (Orsay)
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	MAGAT	Physico-chimie des Rayonnements
DANON	T Astronomie	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
PETIT	T Biologie maritime	MONOD	T Biochimie cellulaire
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	BERNOT	T Physiologie animale (Orsay)
GALLIEN	T Embryologie	DE POSSEL	T Analyse numérique
EICHORN	T Biologie végétale (P.C.B.)	CHARLOT	T Chimie analytique
DE CUGNAC	T Biologie végétale (S.P.C.N.)	LEMEY	T Physiologie B.M.P.V. (Orsay)
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	GUERIN	T Chimie (Orsay)
THELLIER	T Physique du Globe	CHATELET M.	Chimie (P.C.B.)
L'HERTIER	T Biologie Générale (Orsay)	JEAN	Physique (Orsay)
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	MATTLER	T Physique (Orsay)
PONCIN	T Mécanique générale	BERGERARD	Biol. Anim. (S.P.C.N.) (Orsay)
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	BERTIN	Electronique (Orsay)
QUELET	T Chimie organique	BOUSSIERE	Chimie des Radiodéléments (Orsay)
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	Mme COUTURE	Thermodynamique et Mécanique Physique
CHAMPETIER	T Chimie macromoléc.	ELLENBERGER	Géologie appliquée
CUVILLIER	T Micropaléontologie	FRANC	Biologie animale (P.C.B.)
JUNG	T Photographie	SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay)
TRILLAT	T Microscopie et diffract. électronique	STOLKOWSKI	Physiologie animale (P.C.B.)
WIEHMANN	T Chimie organique et structurale	ACHER	Chimie Biologique (Orsay)
JACQUINOT	T Spectroscopie (Orsay)	BAUDOUIN	Biologie
VASSY	T Physique de l'atmosphère	BEAUMONT	Biologie animale
DESTOUCHES	T Théories physiques	BLAMONT	Géophysique Ionosphère
AMIEL	T Chimie des solides	BOURREAU	Biologie Végétale S.P.C.N. (Orsay)
HOCART	T Minéralogie et Cristallogr.	CURIE D.	Physique (M.G.P.)
J.P. MATHIEU	T Recherches Physiques	DURAND-DELGA	Géologie
COUTEAUX	T Biol. animale (PCB)	PREON	Chimie Organique (Orsay)
MAY	T Zoologie (Orsay)	RELLER	Physiologie végétale
CHOQUET	T Théor. des fonctions et Topologie	TORTRAT	Calcul des Probabilités
ELDMANN	T Biol. végétale (P.C.B.)	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.)
GUINIER	T Physique des solides (Orsay)	MAGNAN	T Physique (P.C.B.)
JOST	T Physiologie comparée	DAUDEL	Mécanique Ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique Nucléaire
FORTET	T Calcul des Probabilités	Mlle FOURCROY	Biologie Végétale (S.P.C.N.)
SCHWARTZ	T Calc. diff. et intégr.	Mme CHOQUET-BRUHAT	Mécan. Analytique et méca. céleste.
CHOVARD	T Physiologie végétale	Mlle VEIL	Physiologie Générale
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.)	LWOFF	T Microbiologie
BRELOT	T Calcul différentiel	SIESTRUNK	T Mécanique physique et expérimentale
NORMANT	T Synthèse organique générale	LACOMBE	T Métallurgie (Orsay)
BENARD	T Chimie (E.N.S.C.P.)	BROCHARD	T Physique P.C.B. (Orsay)
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)	CABANNES	T Mécanique générale
DUGUE	T Statistiques mathém.	LESIEUR	T Mathématiques M.P.C. (Orsay)
SOLAIRAC	T Psychophysiologie	MAZET	T Mécanique générale (Orsay)
ULRICH	T Physiologie végétale (E.N.S.)	CAIRE	Géographie phys. et Géol. Dynamique
MARECHAL	T Optique théorique et appliquée	COMOLET	T Mécanique des fluides
KIRRMANN	T Théories chimiques	CORDOCEUF	Physiologie animale Orsay
CHADEFAUD	T Botanique	DELLOUE	Physique de l'ionosphère
Mlle LE BRITON	T Physiologie	GORENFLOT	Botanique II (Orsay)
SALEM	T Mathématiques générales	HOUILLOIN	Biologie animale PCB
LELONG	T Mathématiques générales	JULLIEN J.	Chimie SPCN (Orsay)
DEVILLERS	T Anatomie et Histol. comparées	MAICORANGE	T Technique Math. de la Physique (Orsay)
EHRESMANN	T Topologie algébrique	OLIVIER	Géologie
FRANCON	T Physique (S.P.C.N.)	NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
CLANGEAUD	T Géogr. physique et Géologie dynamique	BLANC-LAPIERRE	T Physique ENS (Orsay)
CODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)	CHEVAUGNON	T Botanique (Orsay)
PISOT	T Calcul des Probabilités	KARLANE	T Mathématiques (Orsay)
ROCH	T Géologie	SAMUREL	T Mathémat. ENS (femmes)
SCHATZMANN	T Astrophysique	KOUREGANOFF	T Astronomie (Orsay)
TERMIER	T Paléontologie stratigraphique	THIRY	T Mécanique céleste
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	ABIELES	Physique SPCN
LENNUER	T Physique (P.C.B.)	AMAT	Physique PCB
RIZET	T Génétique (Orsay)	AUBOIN	Géologie
ROUTHIER	T Géologie appliquée	Mme BENOIT-GUEUTAL	Physique Nucl. et radioactivité
Mme TONNELAT	T Relativité	BOUGIS	Physique marine (Villefranche/mer)
DIXMER	T Mathématiques (MPC)	BRUHAT	T Mathématique MPC
SOUCHAY	T Chimie (P.C.B.)	BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
AIGRAIN	T Electrotechn. générale	CHABBAI	T Physique MGP (Orsay)
BRUSSET	Chimie minérale	DEHEUVELS	T Mathématique Propé (Orsay)
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)	D'ESPAGNAT	Physique théorique (Orsay)
Mme CHAIX	T Chimie biologique	FUKON	Géologie SPCN
Mme HUREL-PY	Biol. vég. (P.C.B.)	Mme GANS	T Génétique
PIAUX	T Chimie (S.P.C.N.)	GUILBERT	Biologie végétale PCB
BRUN	T Mécanique exp. des Fluides	HUPE	Physique (CUS Orléans)
LEDERER	T Chimie biologique	HOLLANDE	Pétrographie
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)	LIONS	T Biologie générale
Mlle KLONG	T Mathém. (E.N.S.)	MAITTE	T Analyse numérique
BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.)	MEYER	Chimie PCB
COTTE	T Physique (M.P.C.)	NICOLAS	Physique propédeutique
DUBOIS J.E.	T Chimie (M.P.C.)	PANUGEL	Géologie appliquée
LAMOTTE	T Zoologie (E.N.S.)	RAYET	Biologie générale
MICHEL André	T Chimie Minérale (Orsay)	ROSEAU	Pétrographie
OLMER	T Energétique Gls	ROUBINE	T Mécanique théor. des Fluides
ROUAULT	T Physique	SILBER	Electronique
GAUTHER	T Mécanique appliquée	UEBERSFELD	T Chimie P.C.B.
BARCHIEWITZ	T Chimie Physique	YVON	T Electronique
BROSSEL	T Physique atomique		T Théories Physiques.
BUSER	Biologie animale (P.C.B.)		
CAMUS	Biologie végétale (P.C.B.)		
CASTAING	T Physique (Orsay)		
CURIEN	T Minéralogie et cristallographie		
MOYSE	T Physiol. Vég. (Orsay)		

A mes Parents et à ma Femme

A mes Fils



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

Bien que découvert depuis une cinquantaine d'années, le protactinium (élément 91) est encore un des éléments dont la chimie est mal connue.

Son existence avait été prévue par Mendéléev qui lui avait donné le nom d'ékatantale et avait indiqué quelques unes de ses principales propriétés: analogie avec le tantale et le niobium, formation d'un oxyde Et_2O_5 à caractère basique.

Le premier isotope, l'uranium X2 (^{234}Pa), fut mis en évidence en 1913 par Fajans et Göhring (1). Mais sa courte période (1,17 mn.) ne permettait pas un examen détaillé des propriétés chimiques de l'élément. L'étude ne put vraiment être abordée qu'après la découverte, en 1918 par Hahn et Meitner (2) et, indépendamment, par Soddy et Cranston (3) de l'isotope à vie longue de masse 231 dont la présence, dans les minerais d'uranium, avait été prévue, comme celle de l'uranium X2, par la loi des déplacements radioactifs.

De nombreux autres isotopes du protactinium, tous radioactifs, ont été préparés artificiellement par bombardement de cibles appropriées avec des particules accélérées. En particulier, l'isotope de masse 233 (émetteur β , période 27,4 j) facilement obtenu par irradiation neutronique du thorium 232, est très fréquemment utilisé comme indicateur dans les recherches chimiques sur l'élément.

Grosse (4), après avoir réussi à isoler quelques dizaines de milligrammes de ^{231}Pa , prépara plusieurs composés et le métal lui-même en 1927, détermina son poids atomique et sa période qui, d'après une mesure récente, est égale à 32.480 ± 260 ans (5).

De nombreux chercheurs ont ensuite poursuivi l'étude de la chimie du protactinium qui s'est avérée difficile pour des raisons qui tiennent essentiellement à sa nature chimique ; notamment son comportement, lorsqu'il est présent en faibles quantités, dépend considérablement de la nature et des quantités des autres éléments auxquels il se trouve mélangé (6) (7) (8) (9) (10) (11).

Chimiquement, le protactinium est un élément très inerte qui s'apparente étroitement au tantale et au niobium, ses homologues dans la classification périodique. En solution aqueuse, sa valence stable est V ; il forme des composés très hydrolysables et peu solubles en l'absence d'agents complexants. Cependant l'électropositivité s'accroissant dans le groupe Va avec l'augmentation du numéro atomique, le protactinium est nettement plus basique et moins hydrolysable que ses homologues inférieurs. Ainsi ses composés, qui

sont plus solubles dans les acides minéraux, précipitent par addition de soude ou de potasse tandis que le niobium et le tantale sont solubles, dans un excès de réactif, à l'état de niobate et de tantalate.

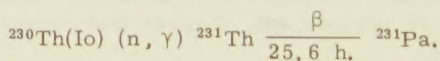
En milieu fluorhydrique, le protactinium est très facilement soluble car il forme des complexes anioniques très stables qui inhibent son extraction par solvants organiques dans des conditions où le niobium et le tantale sont extraits ; la présence d'ions F^- rend également incomplète la précipitation de son hydroxyde par l'ammoniaque. Le milieu fluorhydrique est, par suite, d'un grand intérêt pratique pour la mise en solution du protactinium.

Cet élément présente, par ailleurs, des analogies étroites avec le zirconium et l'hafnium (règle de la diagonale). On sait en effet, que, dans la classification périodique, le caractère métallique augmente de droite à gauche ; le thorium, qui fait partie du groupe IVa est donc plus électropositif que le protactinium et, dans cette colonne, il faut remonter jusqu'au zirconium pour retrouver une électropositivité du même ordre. Le zirconium, l'hafnium et le protactinium précipitent tous les trois par exemple, en milieu sulfurique dilué, par l'eau oxygénée, par le phosphate et l'iodate de sodium.

La pentavalence du protactinium est conforme à sa position dans le système périodique. Mais il possède, de plus, un état d'oxydation tétravalent, peu stable à l'air, dont l'existence a été établie par Haïssinsky et Bouissières (12). La différence essentielle, entre les deux états de valence, réside dans la formation de complexes fluorés par Pa^V solubles dans l'eau et l'insolubilité du tétrafluorure.

Bien que la proportion de l'isotope de masse 231 dans les minerais d'uranium soit comparable à celle du radium, les quantités isolées jusqu'à présent sont, pour les raisons que nous venons d'évoquer, encore relativement faibles. En 1950, on estimait, en effet, la quantité totale de protactinium 231 à l'état pur, préparé dans les divers laboratoires, à environ 2 g. Tout récemment, un traitement effectué en Angleterre, sur 60 tonnes de résidus de minerais uranifères, a considérablement augmenté le stock mondial qui dépasse maintenant une centaine de grammes (13).

Il est aussi possible de préparer ^{231}Pa artificiellement par irradiation neutronique de ^{230}Th (ionium) suivant la réaction nucléaire :



Mais il est difficile de préparer, par cette voie, des quantités importantes de ^{231}Pa , car l'extraction de l'ionium des minerais est aussi une tâche malaisée.

Un autre mode de préparation de ^{231}Pa consiste à irradier ^{232}Th avec des neutrons rapides d'énergie supérieure à 6,35 Mev. La réaction nucléaire est la suivante :



Si dans le futur, l'utilisation de ^{233}U comme combustible nucléaire prend de l'importance, les résidus de la fabrication de ce matériau constitueront une source intéressante de ^{231}Pa .

BUT ET PLAN DU TRAVAIL

Etant donné les difficultés rencontrées dans l'isolement et la purification du protactinium, il nous a paru intéressant d'étudier certains des principaux problèmes analytiques que posent la préparation et la purification tant chimique que radiochimique de cet élément en faisant appel aux techniques de la chromatographie, de l'électrophorèse et de l'adsorption sur papier. Parmi ces méthodes qui, notamment en radiochimie, se sont révélées très efficaces, seule la chromatographie, jusqu'à présent, a fait l'objet de quelques travaux dans le cadre de la chimie du protactinium. Nos résultats seront exposés dans les chapitres I, II et III.

D'autre part l'extraction par solvants non miscibles à l'eau est une méthode très utilisée pour purifier le protactinium. En particulier, la diisopropylcétone est un bon solvant du chlorure et du nitrate de protactinium ; mais cette cétone étant beaucoup plus rare que la méthylisobutylcétone sur le marché français, nous avons complété l'étude de l'extraction du chlorure de protactinium par ce solvant que nous avons utilisé pour la préparation d'une quantité pondérable de ^{231}Pa ainsi que pour l'obtention de ^{233}Pa sans entraîneur et radiochimiquement pur.

D'autre part, nous avons entrepris l'étude de l'extraction par solvants de Pa^{IV} qui n'avait pas encore été abordée, dans le but d'obtenir un nouveau critère de différenciation des deux états de valence du protactinium. Nous avons ensuite employé cette méthode de séparation Pa^{V} - Pa^{IV} pour une étude de la réduction de Pa^{V} . Ces recherches sur l'extraction par solvants de Pa^{V} et Pa^{IV} seront décrites dans les chapitres IV, V et VI.

Dans la plupart de nos essais, nous avons, sauf indication contraire, utilisé ^{233}Pa , à l'échelle des indicateurs, pour les raisons de commodité et de facilité d'obtention que nous avons déjà mentionnées.

CHAPITRE PREMIER

CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER DU PROTACTINIUM PENTAVALENT

La chromatographie de partage sur papier a été élaborée par Consden, Gordon et Martin dans le but, tout d'abord, de séparer des acides aminés (14). Cette technique s'est rapidement développée et a été étendue à la chimie minérale à la suite des travaux de Lederer (15) et de Linstead (16). Particulièrement bien adaptée au traitement de microquantités de matière, elle est, de ce fait, de plus en plus employée en radiochimie.

Le principe de cette méthode repose sur la distribution différente des constituants d'un mélange entre deux phases liquides dont l'une, stationnaire, sature le papier.

De la théorie, développée par Martin et Synge (17), nous rappellerons seulement que le R_f qui est le rapport entre les distances parcourues respectivement par le centre de la zone où est localisé l'élément et le front du liquide :

$$R_f = \frac{\text{Distance parcourue par le centre de la zone}}{\text{Distance parcourue par le front du liquide}}$$

est caractéristique d'un élément dans un solvant déterminé. Il est lié au coefficient de partage de la substance considérée entre les deux phases stationnaire et mobile.

La séparation du protactinium par ce procédé n'a été, jusqu'alors, que fort peu étudiée. La littérature ne mentionne que les séparations effectuées sur des mélanges UX1(^{234}Th)-UZ(^{234}Pa) (19) en milieu acétone-HF, ^{233}Pa -Nb en milieu méthyléthylcétone- HNO_3 (18), ^{233}Pa - ^{233}U avec butanol- HNO_3 et éther HNO_3 (19) et ^{233}Pa -Zr-Nb-Ta avec le solvant acétone-HF-HCl-eau (20).

Nous avons, de notre côté, étudié le comportement chromatographique de ^{233}Pa , à l'échelle des indicateurs, et de certains éléments qui accompagnent ^{231}Pa dans les résidus protactinifères : Ti^{IV} , Fe^{III} , Zr^{IV} , Nb^{V} , Hf^{IV} , Ta^{V} , Po^{IV} et U^{VI} .

Le solvant utilisé était constitué par des mélanges : butanol-HCl-HF-eau ; la présence de HF permet, en effet, de solubiliser totalement Pa ainsi qu'il a été déjà dit.

A - MODE OPERATOIRE

La concentration du métal étudié dans les solutions fluorhydriques était de l'ordre de 0,1 mg/ml à l'exception de ^{233}Pa et ^{210}Po présents en quantité impondérable.

Le solvant était constitué par du butanol et un volume égal d'un mélange d'acides chlorhydrique et fluorhydrique, et d'eau, en proportion variable. Dans tous les cas, la phase organique et la phase aqueuse étaient totalement miscibles.

Une fraction aliquote de la solution fluorhydrique étudiée était déposée, à l'aide d'une micropipette, à la partie inférieure d'une bande de papier Whatman n° 1 ("pour chromatographie"). Le développement ascendant s'opérait dans une conserve en polyéthylène pendant une dizaine d'heures.

Le chromatogramme était ensuite séché à la température ambiante et la position des divers éléments stables était révélée avec une solution ammoniac-coolique de 8-hydroxyquinoléine (tableau 1). Les radioéléments étaient décelés par la mesure de leur rayonnement à l'aide d'un compteur Geiger-Müller. La fenêtre de ce dernier était partiellement obturée par un écran de plomb comportant une fente de 0,5 cm de largeur devant laquelle était déplacé le chromatogramme de 0,5 cm en 0,5 cm. Ce dispositif permet de définir la répartition de l'activité le long du chromatogramme. Chaque expérience a été répétée au moins trois fois.

Tableau 1

Couleur des taches obtenues avec la 8-hydroxyquinoléine

Eléments	Lumière solaire	Lumière ultra-violette
Ti ^{IV}	jaune orangé	brun
Fe ^{III}	noir	pourpre
Zr ^{IV}	jaune	jaune brillant
Nb ^V	jaune	jaune brillant
Hf ^{IV}	jaune	jaune brillant
Ta ^V	jaune orangé	brun
U ^{VI}	orangé	noir

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Afin de déterminer les conditions optimales de séparations, nous avons étudié l'influence, sur les valeurs de R_f , de la concentration de HF et de HCl dans le solvant butanol-HCl 12 M-HF 20 M-eau.

1/ Influence de la concentration de HF

Nous avons fait varier le pourcentage (vol/vol) de HF 20 M dans le solvant entre 0 et 25 % et, corrélativement la quantité d'eau, la proportion de butanol (50 %) et de HCl 12 M (25 %) étant maintenue constante.

Les résultats sont réunis dans le tableau 2 et sur la figure 1.

Tableau 2

Valeurs de R_f en fonction de la concentration de HF 20 M dans le solvant : butanol (50 %)-HCl 12 M (25 %)-HF 20 M-eau

Eléments		Pourcentage de HF 20 M dans le solvant							
	0 (*)	1	3	5	7	10	15	20	25
Ti ^{IV}	0,46	0,64	0,63	0,68	0,64	0,60	0,60	0,53	0,55
Fe ^{III}	0,72	0,61	-	0,56	-	0,54	0,52	0,53	0,61
Zr ^{IV}	comètes	id	id	id	id	id	id	id	id
Nb ^V	0	0,83	0,91	0,91	0,94	0,91	0,93	0,90	0,90
Hf ^{IV}	comètes	id	id	id	id	id	id	id	id
Ta ^V	0	1,0	1,0	0,99	0,98	0,96	0,97	0,93	0,93
Pa ^V	0,02	0,50	0,53	0,54	0,48	0,47	0,46	0,42	0,44
U ^{VI}	0,49	0,49	-	0,48	-	0,48	0,47	0,40	0,43

(*) Valeurs déterminées par M. Lederer et R. G. De Carvahlo. (Cf références (20) et (21)).

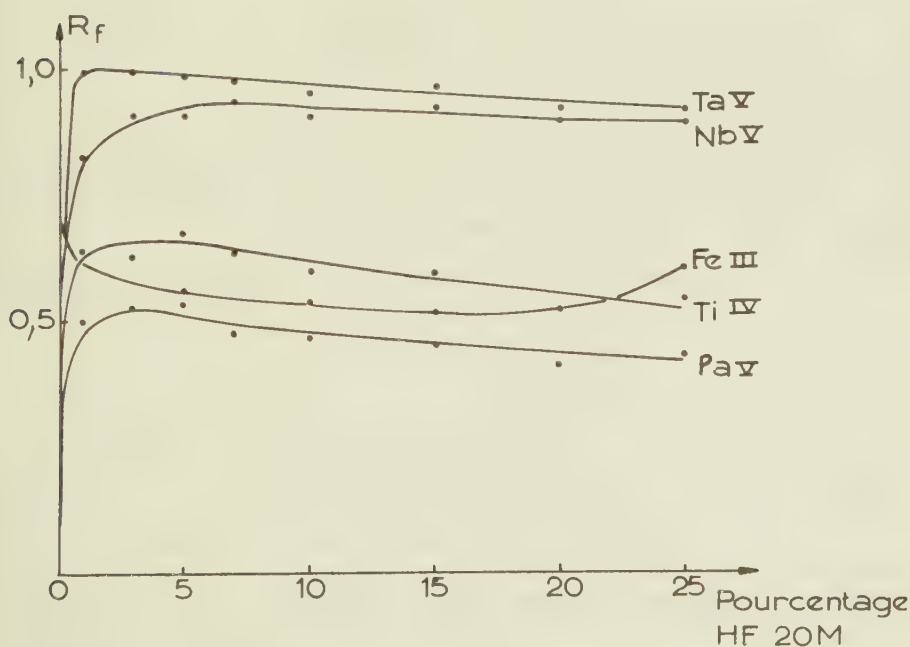


Figure 1 - Variation des valeurs de R_f de Ti^{IV}, Fe^{III}, Nb^V, Ta^V et Pa^V en fonction de la concentration de HF 20 M dans le solvant : Butanol 50 % - HCl 12 M (25 %)-HF 20 M-eau

2/ Influence de la concentration de HCl

Les pourcentages (vol/vol) de HF 20 M (1 %) et de butanol (50 %) étant maintenus constants, nous avons fait varier la concentration de HCl 12 M dans le solvant et, par suite, la quantité d'eau.

Le tableau 3 et la figure 2 résument l'ensemble des résultats obtenus.

Tableau 3

Valeur des R_f en fonction de la concentration de HCl 12 M dans le solvant : butanol (50 %)-HF 20 M (1 %)-HCl 12 M-eau

Eléments	Pourcentage de HCl 12 M dans le solvant								
	12,5	14	16,6	20,8	22	25	28	33,3	41,6
Ti ^{IV}	0,50	0,52	0,57	0,65	0,65	0,64	0,63	0,65	0,58
Fe ^{III}	0,48	-	-	0,52	-	0,61	-	1,0	1,0
Zr ^{IV}	comètes	id	id	id	id	id	id	id	id
Nb ^V	0,77	0,76	0,81	0,85	0,88	0,83	0,85	0,77	0,75
Hf ^{IV}	comètes	id	id	id	id	id	id	id	id
Ta ^V	1,0	0,98	0,98	0,99	0,98	1,0	0,95	0,95	0,94
Pa ^V	0,20	0,28	0,40	0,50	0,48	0,50	0,47	0,46	0,40
U ^{VI}	0,39	-	-	0,49	-	0,49	-	0,45	0,53

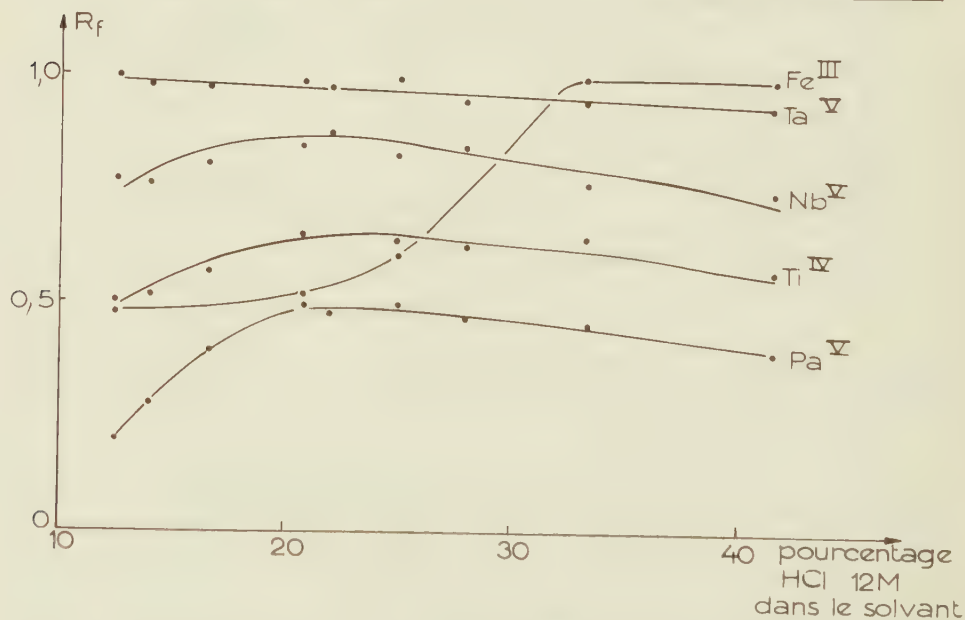


Figure 2 - Variation des valeurs de R_f de Ti^{IV}, Fe^{III}, Nb^V, Ta^V, et Pa^V en fonction de la concentration de HCl 12 M dans le solvant : Butanol (50 %) - HF 20 M (1 %)-HCl 12M-eau

C - APPLICATIONS

On admet généralement qu'une différence de l'ordre de 0,1 entre les valeurs de R_f est nécessaire pour que la séparation de deux éléments soit satisfaisante. Les courbes des figures 1 et 2 montrent que le protactinium peut être aisément séparé de certains des éléments étudiés dans des conditions que nous allons définir :

1/ Séparation de Pa^V de ses homologues Ta^V et Nb^V

Dans les milieux considérés, alors que le tantale migre sensiblement avec le front du solvant (R_f # 1) et que le R_f du niobium varie entre 0,77 et 0,90, celui du protactinium oscille autour d'une valeur moyenne de 0,48.

Avec le solvant butanol-HCl 12 M-HF 20 M-eau (50 : 25 : 1 : 24), on peut réaliser une excellente séparation, comme le montre la figure 3.

2/ Séparation Pa^V - Ti^{IV}

Le protactinium et le titane peuvent être séparés (figure 4) avec le solvant butanol-HCl 12 M-HF 20 M-eau (50 : 33,3 : 1 : 15,7)

3/ Séparation Pa^V - Fe^{III}

La figure 5 donne un exemple de séparation de ces deux éléments avec le solvant indiqué ci-dessus.

4/ Séparation Pa^V - Po^{IV}

Nous n'avons pas étudié systématiquement les variations de R_f du polonium dans les solvants précédents. Dans le mélange butanol-HCl 12 M-eau (50 : 25 : 25), exempt de HF, le R_f de cet élément est égal à 0,90 (21). On sait, d'autre part, que cet élément, en solution chlorhydrique ou chlorofluorhydrique est extrait par divers solvants organiques (diisopropylcétone, méthylisobutylcétone) (33). (Cf chapitre IV). Il est donc logique de penser que la présence de HF n'affecte pas sensiblement sa migration chromatographique. Dans le solvant butanol-HCl 12 M-HF 20 M-eau (50 : 25 : 1 : 24), nous avons effectivement constaté que le polonium migrerait avec un R_f de 0,88, ce qui permet de le séparer du protactinium dont le R_f est, dans ces conditions, égal à 0,50 (figure 6).

D - CONCLUSIONS

L'examen des résultats précédents montre que la migration chromatographique de Nb^V , Ta^V et Pa^V est fortement influencée par la présence de HF dans l'éluant. Alors que ces éléments, chromatographiés dans le mélange butanol-HCl 12 M-eau (50 : 25 : 25) restent au point d'application, ceux-ci migrent avec des R_f respectifs de 0,50, 0,83 et 1,00 dans le solvant butanol-HCl 12 M-HF 20 M-eau (50 : 25 : 1 : 24). De même, le R_f de Ti^{IV} , égal à 0,46 en absence de HF, s'élève à 0,64 en présence de cet acide, dans le solvant précité. Zr^{IV} et Hf^{IV} ont de fortes tendances à former des comètes entre $R_f = 0$ et $R_f = 0,60$ dans ces mélanges.

D'autre part, des essais préliminaires nous ont montré que Pa^V n'est pas élué par un solvant butanol-HF-eau même lorsque HF est présent en forte proportion. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par M. Lederer (20) qui a montré que, dans le mélange acétone-HF-eau, Pa^V reste au point

d'application, quelque soit la concentration des ions F^- , tandis que Ta^V migre toujours avec le front du solvant et le R_f de Nb^V varie entre 0,75 et 1,00 suivant la concentration de HF. Il apparaît donc que, seuls, les complexes chlorofluorés de Pa^V peuvent être extraits par le butanol, alors que Nb^V et Ta^V peuvent migrer dans des milieux exclusivement fluorhydriques. Cette différence de comportement constitue un caractère distinctif de ces trois éléments.

Dans les solvants butanol-HCl-HF-eau, on peut penser que Ta^V , qui migre pratiquement avec le front du solvant quelle que soit la concentration de HCl ou de HF, existe sous forme de complexes du type $TaX_n^{(-5+n)-}$, X désignant indifféremment Cl^- ou F^- ou OH^- .

A la différence de Ta^V , Nb^V peut être, dans les milieux considérés, soit à l'état de complexes du type $NbOX_n^{(-3+n)-}$, soit sous forme de $NbX_n^{(-5+n)-}$ dans les milieux plus acides et l'évolution des valeurs de R_f observées lorsque varie la concentration de HCl ou de HF peut être interprétée comme le résultat d'un équilibre entre les différentes formes.

Pa^V , dont certaines analogies avec Nb^V ont été notées par différents auteurs (18) (22), pourrait de même être présent à l'état de $PaOX_n^{(-3+n)-}$ en milieu peu acide et de $PaX_n^{(-5+n)-}$ aux fortes acidités. Guillaumont (23) a suggéré l'existence d'espèces ioniques analogues lors de l'étude de la spectrophotométrie de Pa^V en solution chlorhydrique.

Il serait cependant intéressant d'étudier systématiquement les variations de R_f de ces trois éléments en fonction de la quantité de HF présent dans le solvant, plus particulièrement dans le domaine des faibles concentrations. Par application de la relation établie par Lederer et Kertes (24) :

$$x pF^- = R_f + \text{constante},$$

dans laquelle x est le nombre de charges portées par l'ion, $pF^- = -\log(F^-)$ et $R_f = \log(1/R_f - 1)$, il serait peut être possible de déterminer, avec plus de précision, la nature des complexes de Pa^V , Ta^V et Nb^V existant dans ces milieux.

On constate, d'autre part, qu'il existe une certaine analogie entre le comportement chromatographique et l'extraction par solvants de ces trois éléments. L'évolution des valeurs de R_f , qui augmentent dans l'ordre $Pa < Nb < Ta$, bien que non conforme à l'ordre de la classification périodique, est cependant compatible avec les données de l'extraction par solvants de ces éléments en présence de HF. On sait, en effet, que le protactinium, en solution chlorofluorhydrique, n'est pas extrait par l'hexone, alors que le niobium peut l'être, mais beaucoup moins facilement que le tantalum. La migration chromatographique de Pa^V , dans des solvants contenant HF mérite quelques commentaires. Il semble, en effet, que la migration de cet élément dans un mélange butanol-HCl-HF-eau, puisse être attribuée à l'extraction plus facile de ses complexes chlorofluorés dans des solvants de haute constante diélectrique. Saldick et Diamond ont montré qu'un tel effet pouvait être prévu (25) (26). Nous avons donc été amenés à comparer les variations de R_f de Pa^V dans des solvants contenant des alcools de polarité différente et les mêmes quantités de HCl 12 M de HF 20 M et d'eau. Les proportions étaient les suivantes : alcool-HCl 12 M-HF 20 M-eau (50 : 25 : 1 : 24). Les résultats sont réunis dans le tableau 4 et montrent clairement l'influence de la constante diélectrique du solvant sur l'extraction des complexes chlorofluorés de Pa^V :

A titre de comparaison, le résultat d'une expérience avec la méthylisobutylcétone est également donné.

Tableau 4

Variation des valeurs de R_f de Pa^{V} en fonction de la constante diélectrique du solvant dans les mélanges ;
solvant-HCl 12 M-HF 20 M-eau (50 : 25 : 1 : 24)

Solvant	Constante diélectrique	R_f de Pa^{V}
méthanol	32,63	0,83
éthanol	24,30	0,77
propanol	20,1	0,59
butanol	17,1	0,50
méthylisobutylcétone	13,11	0,00

Alors que le R_f de Pa^{V} n'est que de 0,50 dans un solvant contenant du butanol (constante diélectrique : 17,1), celui-ci est égal à 0,83 dans un mélange à base de méthanol (constante diélectrique : 32,63).

L'utilisation de ces résultats peut, enfin, présenter un certain intérêt en chimie analytique. D'une part, la présence de HF dans le solvant favorise considérablement la mise en solution de Pa^{V} , Ta^{V} et Nb^{V} et d'autre part permet la séparation de ces mêmes éléments les uns des autres, comme il a été montré précédemment. On peut, aussi, isoler facilement Pa^{V} de Ti^{IV} , Fe^{III} et Po^{IV} .

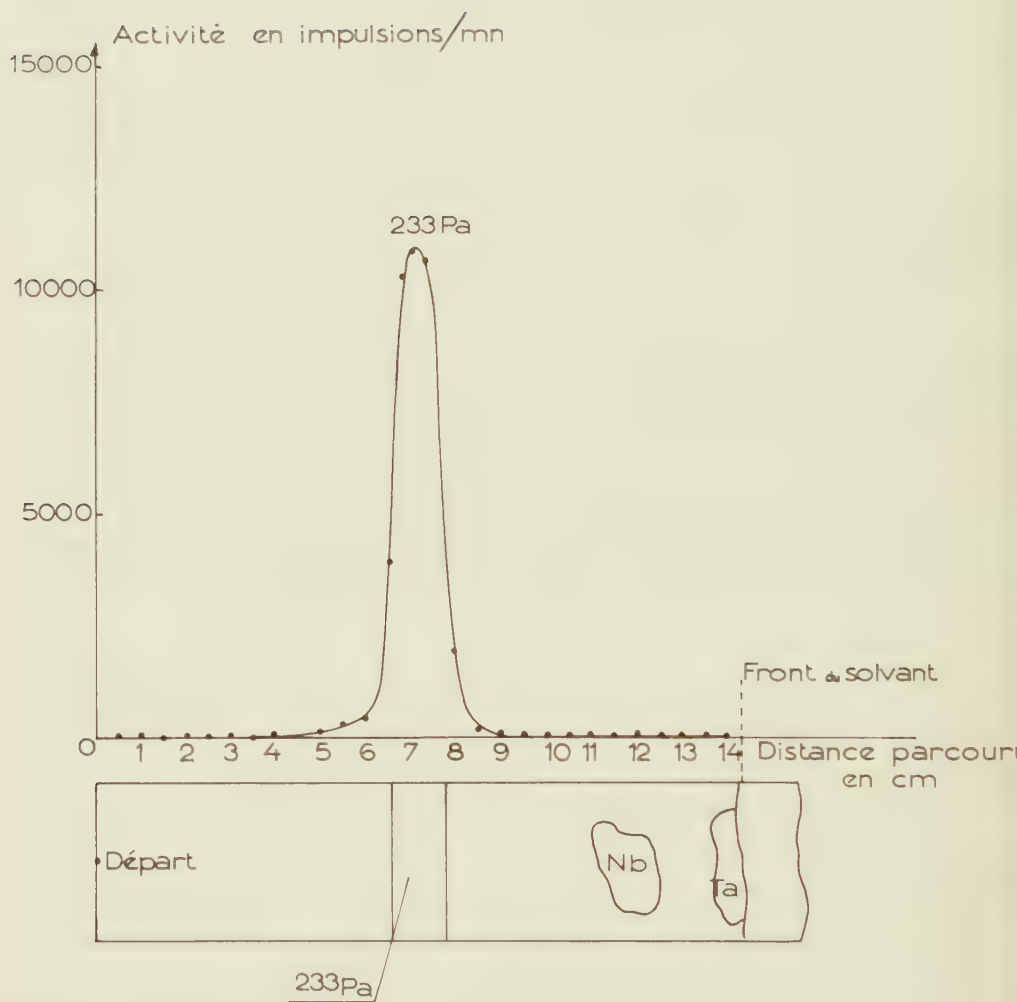


Figure 3 - Séparation ^{233}Pa -Ta-Nb ; solvant butanol-HCl 12 M-HF 20 M-eau (50 : 25 : 1 :

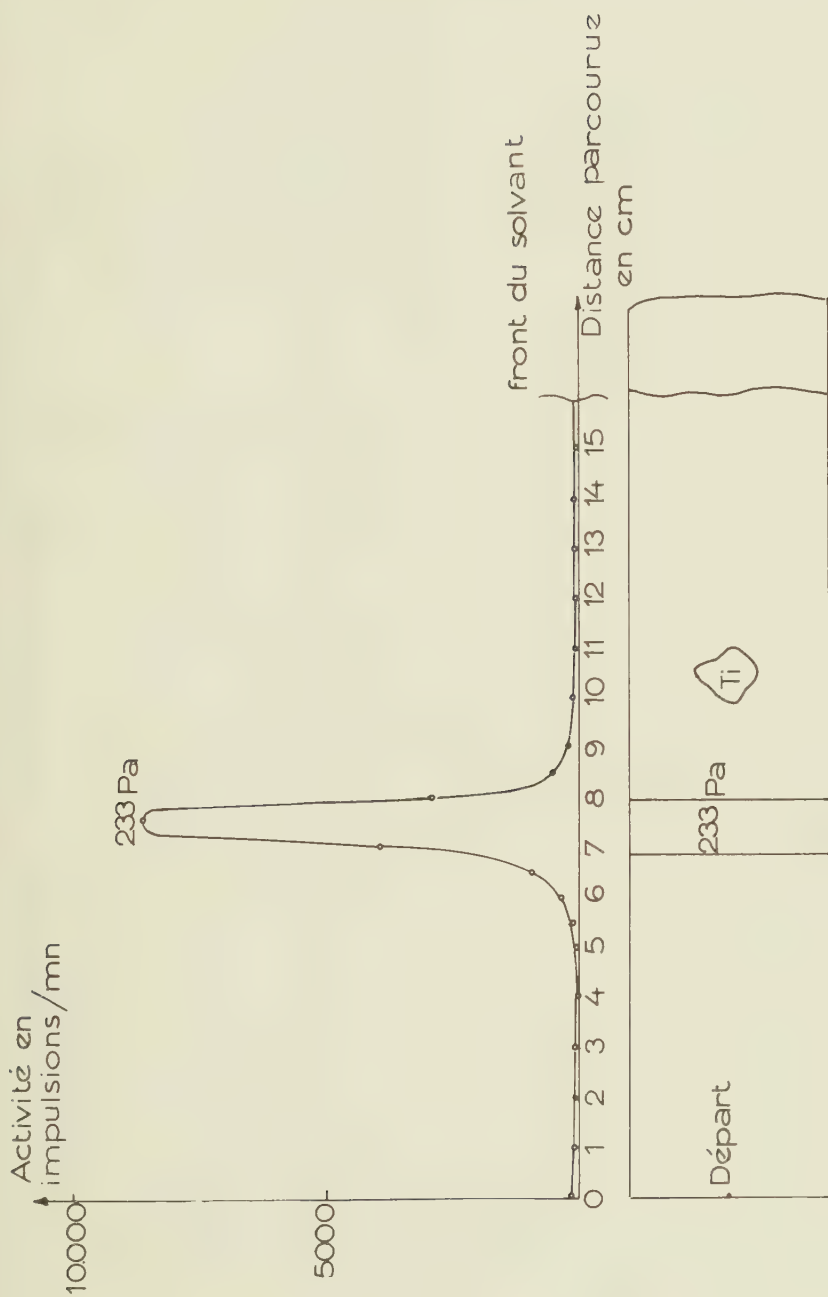


Figure 4 - Séparation $^{233}\text{Pa-Ti}$; Solvant butanol-HCl 12 M-HF 20 M-eau (50 : 33,3 : 1 : 15,7)

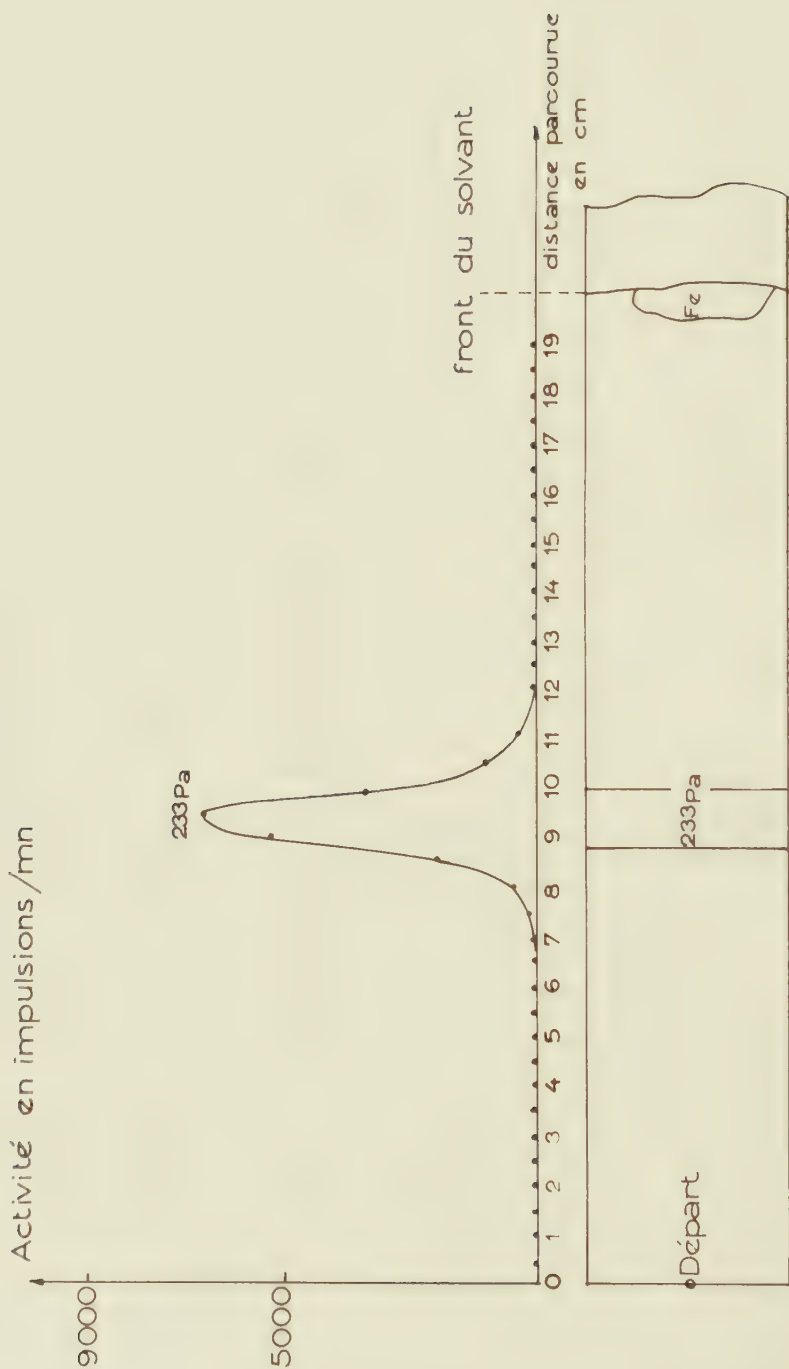


Figure 5 - Séparation ^{233}Pa -Fe ; Solvant butanol-HCl 12 M-HF 20 M-eau (50 : 33,3 : 1 : 15,7)

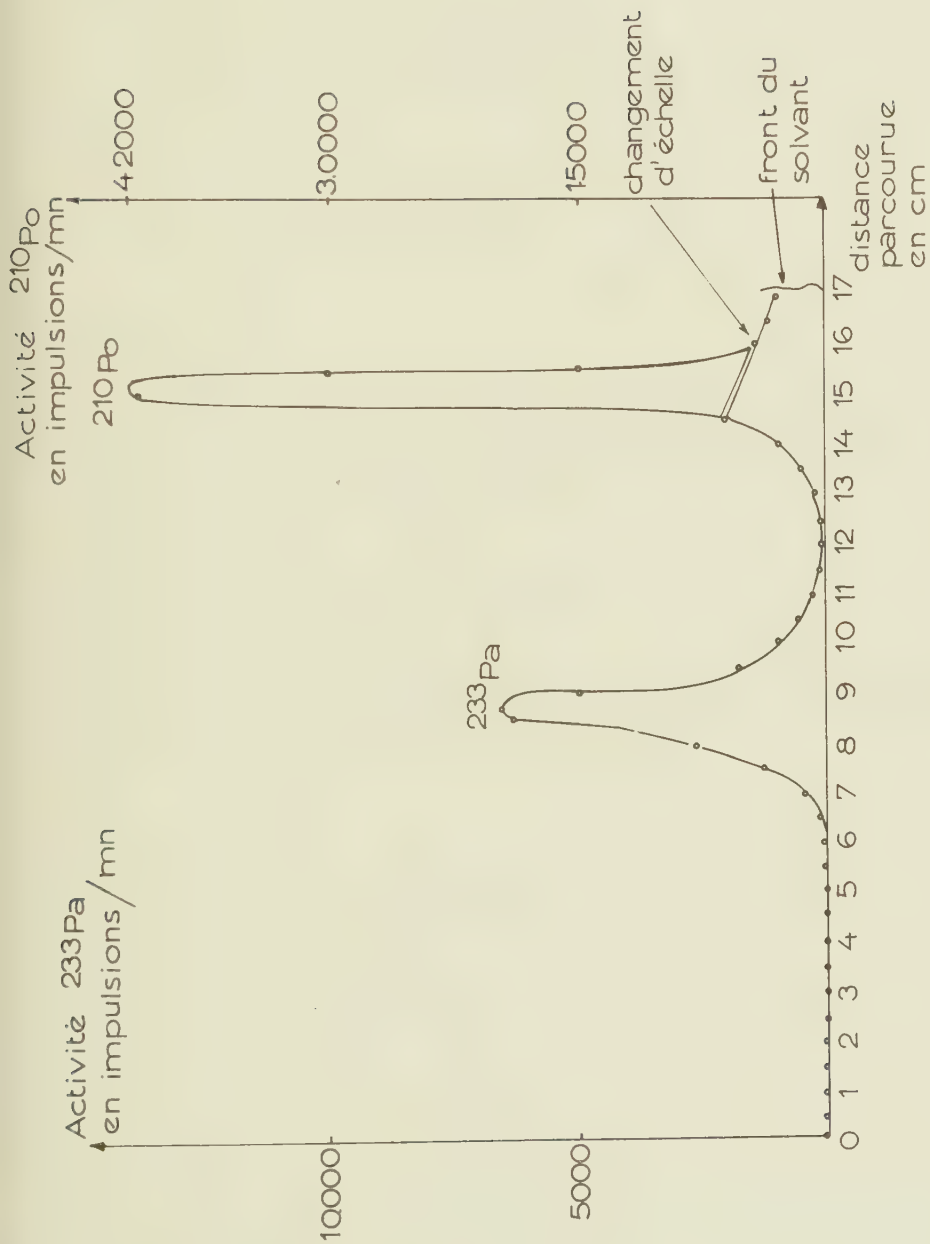


Figure 6 - Séparation ^{233}Pa - ^{210}Po ; Solvant butanol-HCl 12 M-HF 20 M eau (50 : 25 : 1 : 24)

CHAPITRE II

ELECTROPHORÈSE

SUR PAPIER DU PROTACTINIUM PENTAVALENT

La migration des ions sur une bande de papier imbibée d'un électrolyte, sous l'influence d'un champ électrique, a été utilisée, pour la première fois en 1948, par Wieland (27), Cremer et Tiselius (28), et par Durrum (29) pour la séparation de certains composés organiques (acides aminés, peptides, protéines...).

En chimie minérale, de nombreuses séparations ont été effectuées avec des électrolytes faibles mais complexants, tels que l'acide lactique ou l'acide citrique, ou avec des électrolytes forts comme l'acide chlorhydrique ou l'acide bromhydrique.

Dans la littérature, on ne relève aucune recherche se rapportant à Pa^{V} ; nous avons donc étudié le comportement électrophorétique de cet élément à l'échelle des indicateurs, ainsi que celui de Ti^{IV} , Zr^{IV} , Nb^{V} , Ta^{V} , Th^{IV} dans des milieux fluorhydrique et chlorofluorhydrique.

A - MODE OPERATOIRE

La présence de HF dans des électrolytes nécessite l'emploi d'un matériel approprié. Lorsque cet acide, électrolyte faible, était utilisé seul, les expériences étaient réalisées dans une chambre en plexiglas ; le papier se trouvait ainsi dans un atmosphère saturée de l'électrolyte (figure 7).

Lors de l'emploi d'un mélange chlorofluorhydrique, électrolyte fort, la feuille de papier était intercalée entre deux plaques de plexiglas pour éviter l'évaporation de la solution due au dégagement de chaleur par effet Joule (figure 8).

Les électrodes étaient constituées par deux fils de platine, distants de 30 cm.

Les bandes de papier, Arches n° 302, étaient préalablement saturées avec l'électrolyte. La préparation des solutions, le dépôt et la détection des éléments sur le papier étaient effectués selon la technique déjà utilisée en chromatographie (Cf chapitre 1).

Chaque essai a été répété au moins deux fois et les valeurs présentées ci-dessous sont donc la moyenne de deux mesures.

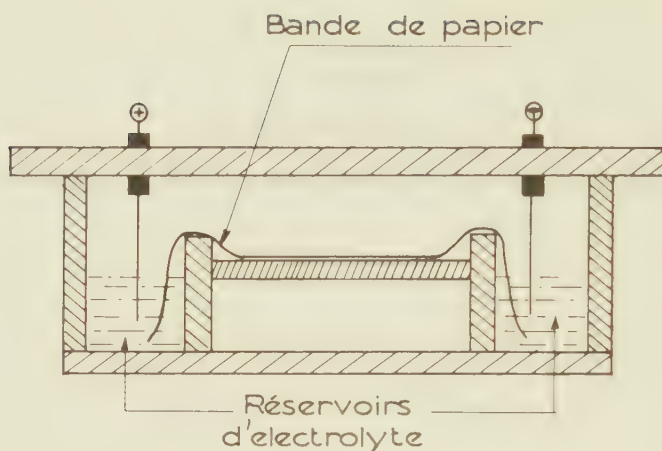


Figure 7 -

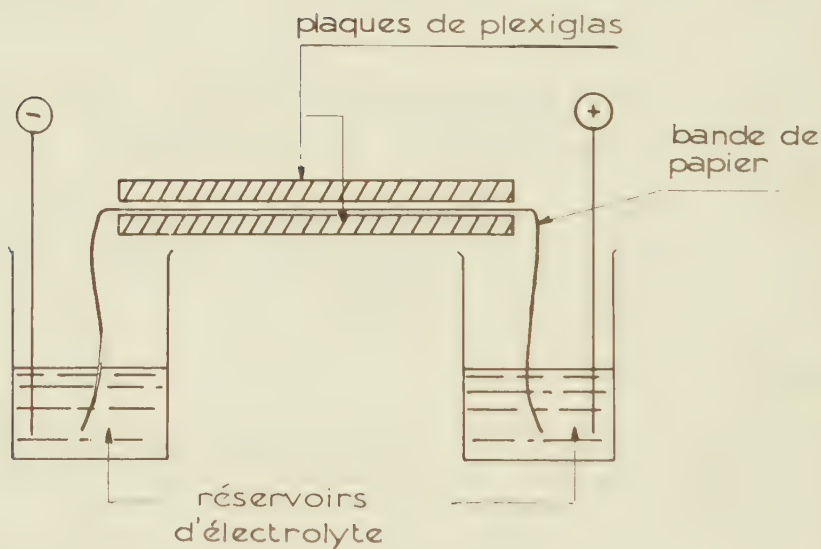


Figure 8 -

B - RESULTATS

1/ Electromigration en milieu chlorofluorhydrique

Nous avons étudié la migration électrophorétique des différents éléments considérés précédemment dans un mélange de HCl 0,6 M, HF M en fonction du temps, la tension aux bornes de la cuve étant de 150 volts (champ électrique de 5 volts/cm). Les données du tableau 5 et de la figure 9 résument les résultats obtenus.

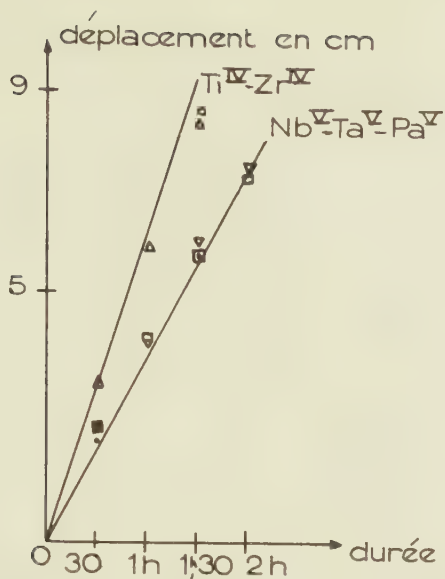


Figure 9 - Electrophorèse en milieu HCl 0,6 M-HF M ; Champ électrique 5 volts/cm

○ Ti^{IV} . Nb^V
 △ Zr^{IV} ▽ Ta^V
 □ Pa^V

Tandis que le thorium reste au point d'application en raison de l'insolubilité de son fluorure, les autres éléments ont un comportement nettement anionique.

Tableau 5

Electrophorèse en milieu HCl 0,6 M-HF M.

Champ électrique 5 volts/cm

Eléments	Signe de la charge	Déplacement en cm			
		Durée : 30'	1 h	1 h 30	2 h
Ti ^{IV}	-	3,2	5,9	8,6	-
Zr ^{IV}	-	3,2	5,9	8,4	-
Nb ^V	-	2	3,7	6,3	7,5
Ta ^{IV}	-	2,3	4	6	7,5
Th ^{IV}	-	0	0	0	0
Pa ^V	-	2,3	4,1	5,8	7,3

2/ Electromigration en milieu fluorhydrique

La migration des mêmes éléments en milieu HF M, sous une tension de 150 volts (champ électrique 5 volts/cm) est analogue à celle que nous avons obtenue en milieu chlorofluorhydrique. Seules les vitesses de déplacement apparaissent légèrement plus faibles, comme le montre l'examen du tableau 6 et de la figure 10.

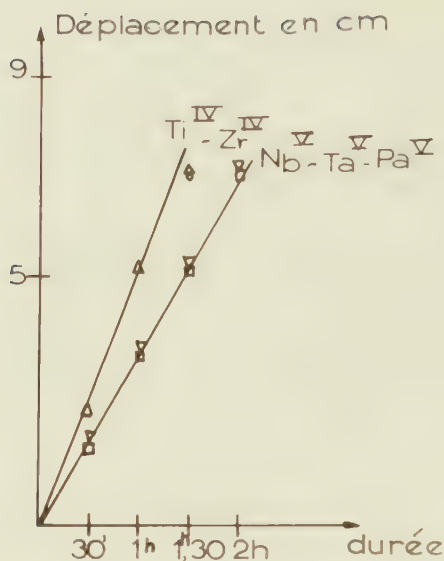


Figure 10 - Electrophorèse en milieu HF M ; Champ électrique 5 volts/cm

○ Ti^{IV} ▽ Nb^V
 △ Zr^{IV} ▴ Ta^V
 □ Pa^V

Tableau 6

Electrophorèse en milieu HF M
 Champ électrique : 5 volts/cm

Eléments	Signe de la charge	Déplacement en cm			
		Durée : 30'	1 h	1 h 30	2 h
Ti^{IV}	-	2,3	5,2	7	-
Zr^{IV}	-	2,3	5,2	7,1	-
Nb^V	-	1,5	3,5	5,3	7,2
Ta^V	-	1,8	3,6	5,3	7,2
Th^{IV}	0	0	0	0	0
Pa^V	-	1,5	3,4	5,1	7,0

C - APPLICATIONS ET CONCLUSIONS

L'ensemble des résultats précédents montre que l'on peut facilement séparer Pa^V de Ti^{IV} et Zr^{IV} , mais non de Nb^V et Ta^V (figures 9 et 10). Des électrophorégrammes de Ti^{IV} , Zr^{IV} , Nb^V et Ta^V en milieu HCl 0,6 M-HF M et en milieu HF M, (tension 150 volts, champ électrique 5 volts/cm, durée 1 heure) sont représentés respectivement sur les figures 11 et 12. Des exemples de séparations ^{233}Pa -Ti et ^{233}Pa -Zr, dans les conditions précédentes, sont illustrés par les figures 13 et 14.

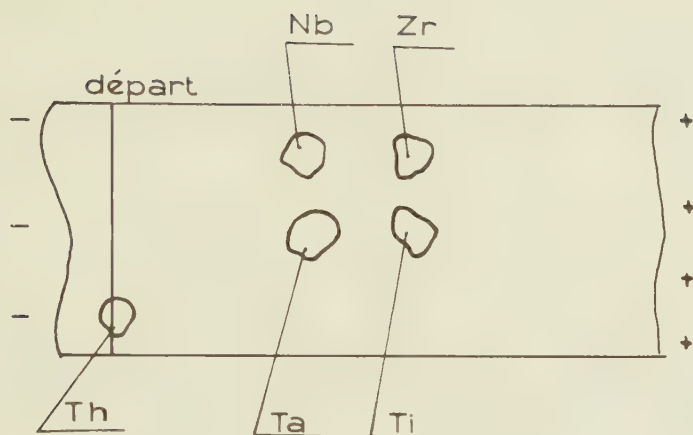


Figure 11 - Migration de Ti^{IV} , Zr^{IV} , Nb^V , Ta^V et Th^{IV} :
 Electrolyte : HCl 0,6 M- HF M
 Tension : 150 volts (champ électrique 5 volts/cm)
 Durée : 1 heure

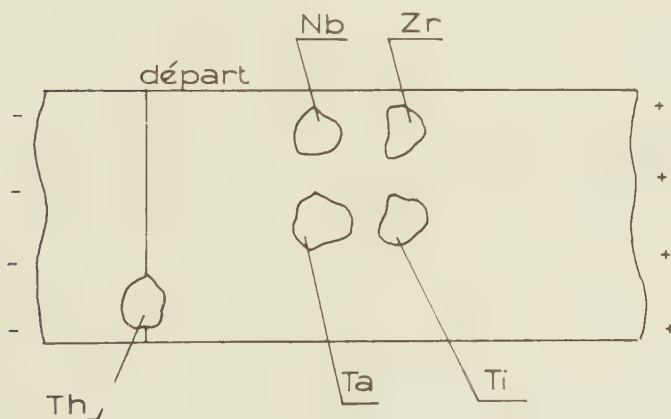
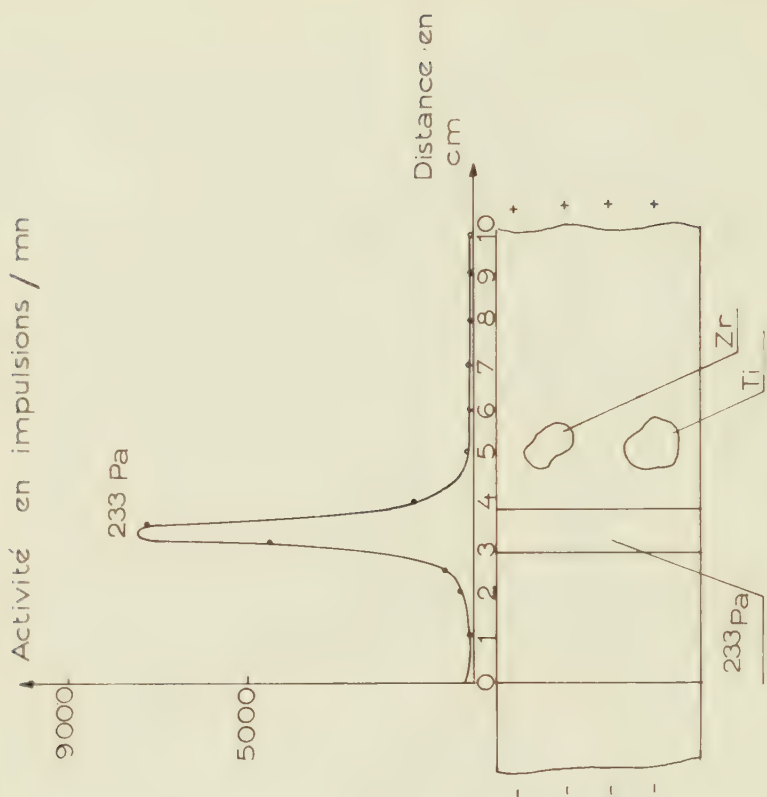
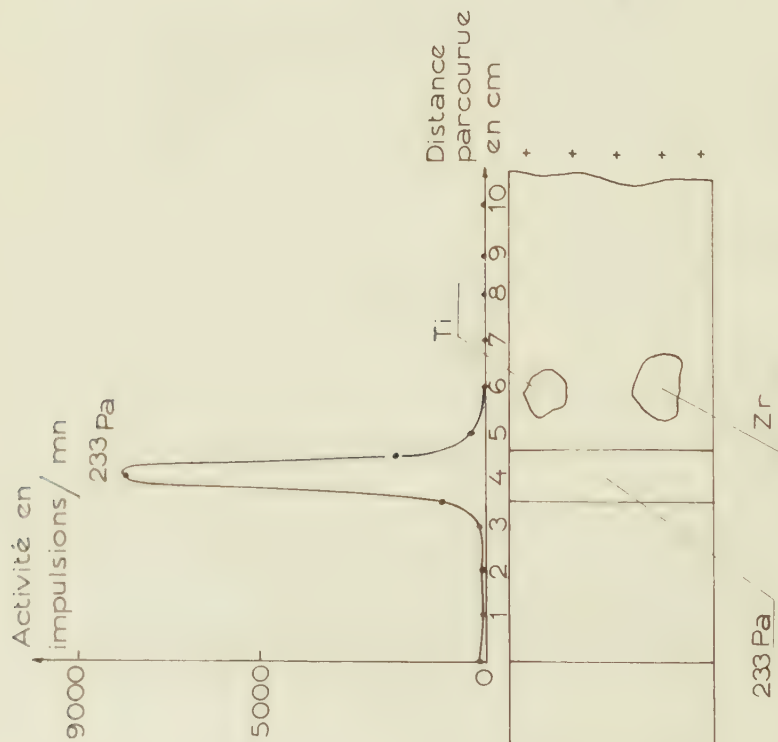


Figure 12 - Migration de Ti^{IV} , Zr^{IV} , Nb^V , Ta^V et Th^{IV} :
 Electrolyte : HF M
 Tension : 150 volts (champ électrique 5 volts/cm)
 Durée : 1 heure



CHAPITRE III

ADSORPTION

SUR PAPIER DU PROTACTINIUM PENTAVALENT

L'adsorption des ions radioactifs sur du papier filtre a été étudiée, à l'échelle des indicateurs, par Shönfeld et Broda (30). De nombreuses méthodes de séparations des radioéléments, sans entraîneur, utilisent cette propriété ; une simple filtration permet, dans bien des cas, de retenir l'élément, à l'état de traces, sur papier (31).

Nous avons examiné la migration de ^{233}Pa en solutions citrique, tartrique, acétique et oxalique, milieux dans lesquels cet élément forme des complexes très stables.

A - MODE OPERATOIRE

Nous avons opéré par élution ascendante suivant la technique déjà décrite (Cf Chapitre 1°).

Une fraction aliquote de la solution chlorhydrique de ^{233}Pa était évaporée à sec et le résidu redissous dans l'acide de concentration déterminée. Une goutte de la solution était déposée sur la bande de papier Whatman n° 1. Après le développement, ^{233}Pa était révélé par mesure de son rayonnement γ à l'aide d'un compteur Geiger-Müller.

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1/ Elution par une solution d'acide citrique

La figure 15 montre qu'une solution aqueuse d'acide citrique à 1 % désorbe presque totalement le protactinium. Une faible partie seulement de l'activité (environ 5 %) ne suit pas le front du liquide, ce qui pourrait être dû à une adsorption de l'acide citrique lui-même sur le papier.

2/ Elution par une solution d'acide tartrique

Le protactinium n'est pas désorbé par une solution d'acide tartrique à 1 %, la majeure partie de l'activité restant au point d'application (figure 16).

3/ Elution par une solution d'acide acétique

En milieu acétique, le comportement de ^{233}Pa est analogue à celui observé en milieu tartrique. Les figures 17 et 18 montrent que, en milieux acétiques à 1 et à 30 %, la totalité de l'activité reste au point d'application.



Figure 15 - Elution de ^{233}Pa par une solution aqueuse d'acide citrique à 1 %



Figure 16 - Elution de ^{233}Pa par une solution aqueuse d'acide tartrique à 1 %

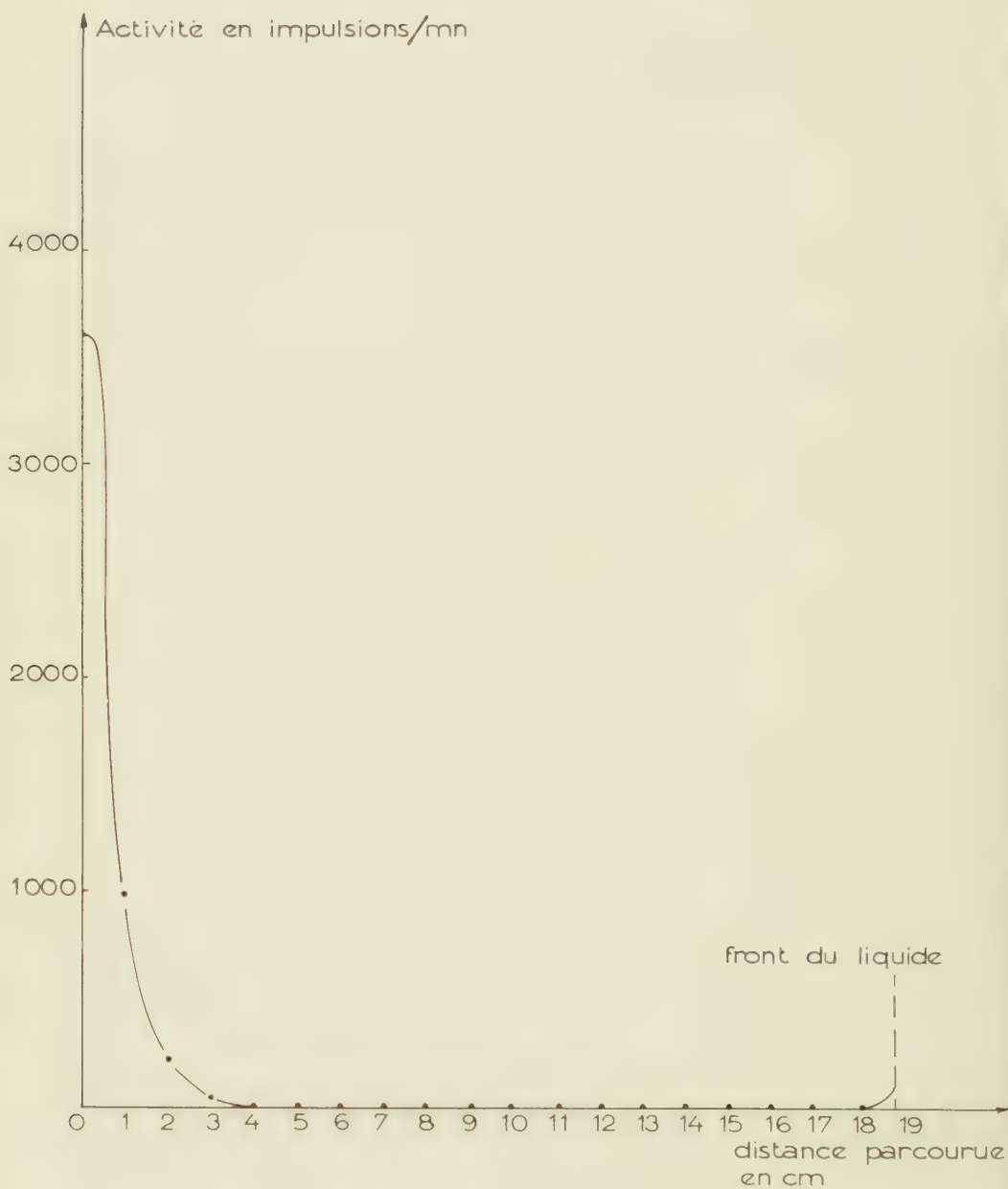


Figure 17 - Elution de ^{233}Pa par une solution aqueuse d'acide acétique à 1 %



Figure 18 - Elution de ^{233}Pa par une solution aqueuse d'acide acétique à 30 %

4/ Elution par une solution d'acide oxalique

Le protactinium n'est pas élué par une solution d'acide oxalique à 1 % (figure 19). Nous avons étudié, dans ce milieu, le comportement de cet élément en présence de ses deux homologues, le tantale et le niobium. Ces deux derniers migrent avec le front du liquide alors que le protactinium reste au point d'application (figures 20 et 21).

B - CONCLUSIONS

Parmi les acides considérés, seul l'acide citrique permet de désorber presque totalement ^{233}Pa . Les acides tartrique, acétique et oxalique laissent cet élément au point d'application.

D'autre part, en milieu oxalique, il est possible de séparer Pa^{V} , de Ta^{V} et Nb^{V} , ceux-ci migrant avec le front du solvant.



Figure 19 - Elution de ^{233}Pa par une solution aqueuse d'acide oxalique à 1 %

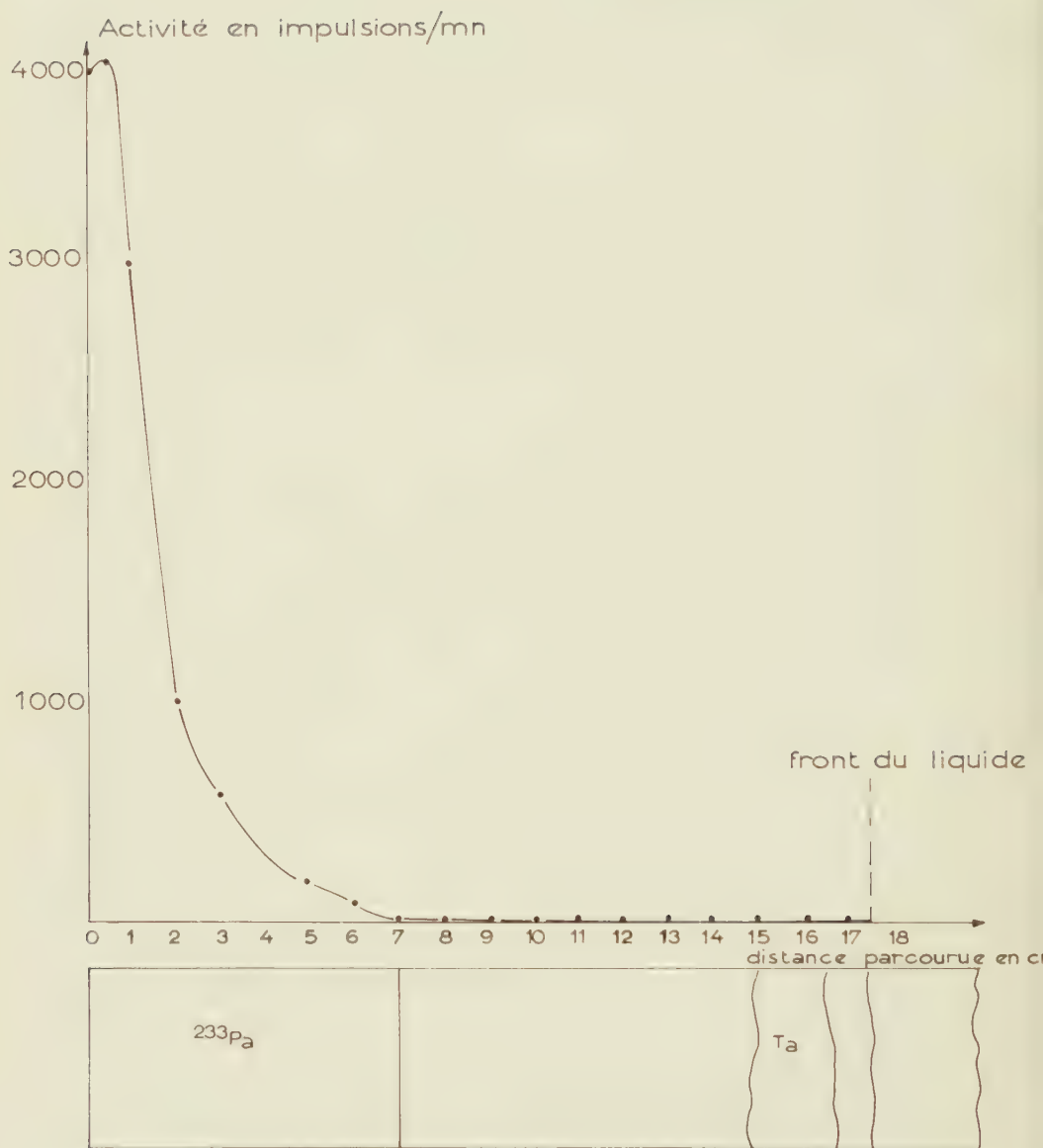


Figure 20 - Séparation ^{233}Pa -Ta ; solvant : acide oxalique à 1 %

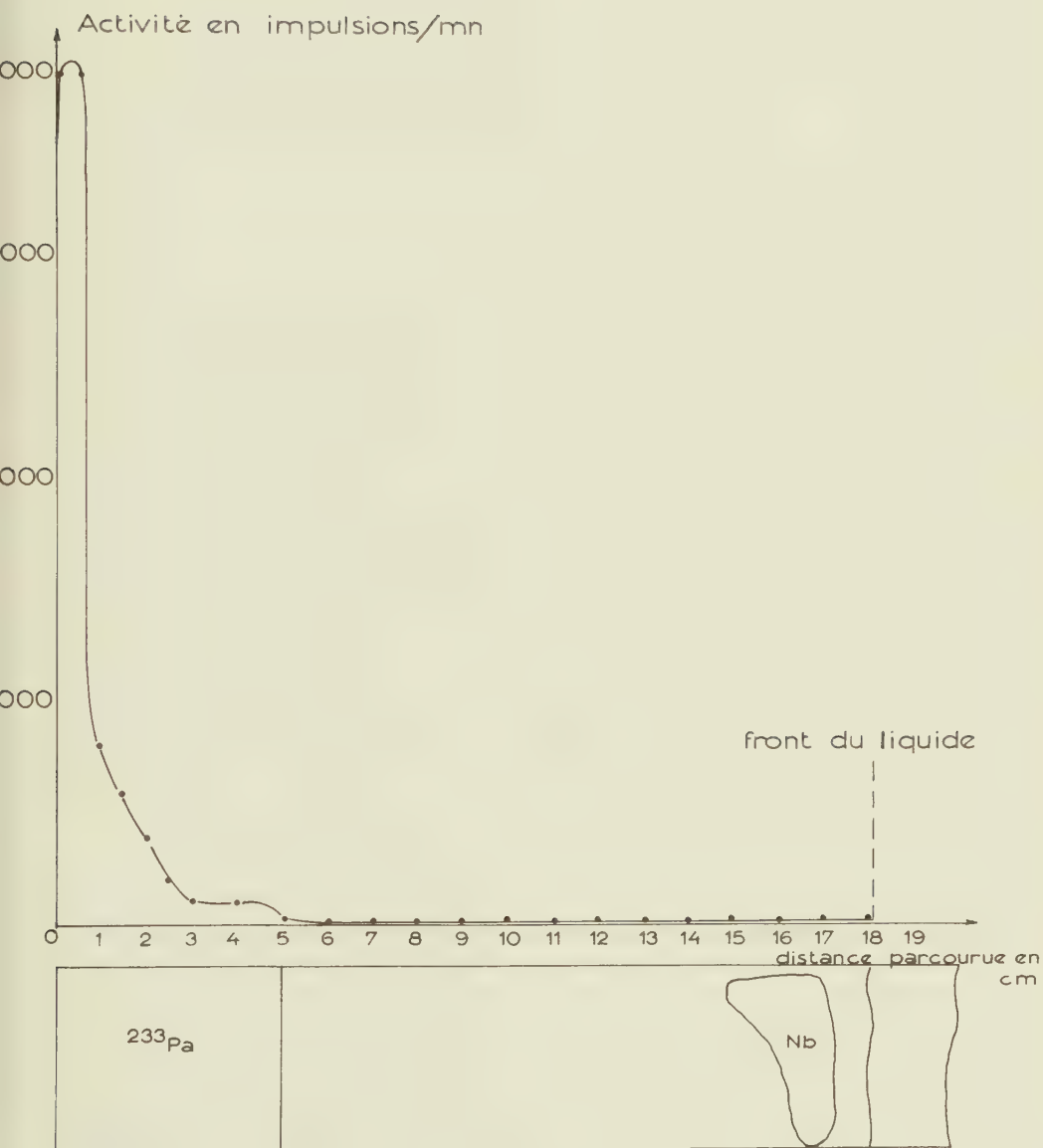


Figure 21 - Séparation ^{233}Pa -Nb ; solvant : acide oxalique à 1 %

CHAPITRE IV

PARTAGE ENTRE SOLVANTS DU PROTACTINIUM PENTAVALENT ET DU PROTACTINIUM TÉTRAVALANT

Le partage d'un élément entre une phase aqueuse et une phase organique non miscible est une méthode de séparation qui s'avère, dans de nombreux cas, très satisfaisante. Elle a permis, notamment, la préparation de nombreux radio-isotopes à l'état pur.

L'application de cette technique à la séparation du protactinium pentavalent a été rapportée, pour la première fois, par Hyde et Wolf (32).

De même que le thorium et l'uranium, ses voisins dans la classification périodique, cet élément, en solution nitrique ou chlorhydrique, peut être extrait par de nombreux solvants organiques oxygénés et, en particulier, par certaines cétones aliphatiques (diisopropylcétone, méthylisobutylcétone...) (32) (33) (34) (9) (35), des alcools à longue chaîne (octanol, diisopropylcarbinol...) (9) (34) (33) (35) (44) (38) (43). Les éthers inférieurs sont, par contre, peu efficaces (32). Les esters phosphoriques sont aussi de bons solvants de Pa^{V} (38) (39) (37) (35) (41) (42) (40) (45). Certains dialcoylphosphates permettent même l'extraction de formes hydrolysées ou colloïdales (41). Cet élément peut encore être séparé par des amines lourdes telles que la méthyl-di-n-octylamine, la triisooctylamine, la tribenzylamine... (41) (45) (44) (22) (46) (35).

Le partage de Pa^{V} entre différents solvants (cétones ou esters phosphoriques) et des phases aqueuses bromhydrique, perchlorique ou sulfurique a également été étudié (47) (46) (33) (48) (35).

Pa^{V} forme aussi des chélates avec des composés tels que la thénolytri-fluoroacétone, l'acétylacétone, le cupferron qui peuvent être extraits par certains solvants organiques non polaires (benzène, xylène) (49) (50) (51) (9).

A la différence de ses homologues, la tantale et le niobium, le protactinium pentavalent n'est pratiquement pas extrait en présence d'ions F^- (52). Toutefois l'inhibition par ces ions peut être supprimée par addition à la phase aqueuse de certains composés réagissant avec ceux-ci (acide borique, sels d'aluminium ou de thorium) (53) (54) (55).

Parmi les cétones utilisées pour extraire le chlorure ou le nitrate de protactinium, la plupart des auteurs étrangers emploient surtout la diisopropylcétone. Mais cette dernière est très difficile à se procurer en France, comme il a déjà été dit, et c'est la raison pour laquelle nous avons été amenés à examiner les possibilités d'utilisation de la méthylisobutylcétone (hexone), qui est un solvant d'un prix peu élevé et que l'on se procure facilement, dans le but, par la suite, d'appliquer cette technique à la séparation de macro-

quantités de ^{231}Pa . Nous avons donc été conduits à compléter les données de la littérature sur l'extraction de cet élément en solution chlorhydrique par l'hexone, et des principales impuretés qui l'accompagnent dans les sources naturelles.

Le milieu chlorhydrique a été préféré aux autres, par suite de la plus grande stabilité et de la plus faible tendance à l'hydrolyse du protactinium dans cet acide.

D'autre part, lorsque nous avons entrepris ce travail, toutes les études sur l'extraction du protactinium concernaient l'état pentavalent, mais aucune recherche de l'extraction de Pa^{IV} n'avait été mentionnée. Or, par analogie avec les autres éléments de la 7^e période de la classification périodique, on pouvait prévoir que le comportement de Pa^{IV} , vis à vis des solvants organiques, serait différent de celui de Pa^{V} . Une telle différence était d'autant plus intéressante à mettre en évidence, qu'en solution aqueuse, les propriétés des deux états de valence sont, dans l'ensemble, similaires. Comme nous l'avons déjà mentionné, la différence essentielle, mise à profit par Boussières et Haïssinsky (12) pour établir l'existence de la valence IV, est l'insolubilité du fluorure tétravalent dans l'eau et les acides dilués alors que, dans les mêmes conditions, le fluorure pentavalent est facilement soluble.

Ces considérations nous ont conduit à étudier l'extraction de Pa^{IV} en solution chlorhydrique par l'hexone, comparativement à celle de Pa^{V} .

A - PARTAGE DU PROTACTINIUM PENTAVALENT ENTRE UNE SOLUTION AQUEUSE CHLORHYDRIQUE ET L'HEXONE

1/ Mode opératoire

Les essais ont été effectués à l'échelle des indicateurs en utilisant l'isotope artificiel ^{233}Pa , et, à des concentrations d'environ 10^{-5} M, par emploi de ^{231}Pa .

Avant son utilisation, l'hexone était purifiée par distillation (point d'ébullition : 115-117°C).

Les extractions étaient réalisées, à température ambiante, sur des volumes égaux de solution aqueuse et de solvant, ce dernier étant préalablement saturé avec de l'acide à la concentration voulue ; la durée d'agitation était de 5 mn.

La mesure de la radioactivité de la phase aqueuse avant et après extraction, ainsi que celle de la solution aqueuse fluorhydrique, qui avait servi à extraire en retour le protactinium de la phase organique, permettaient de déterminer les rendements d'extraction. L'isotope ^{233}Pa était mesuré par son rayonnement β à l'aide d'un compteur Geiger-Müller et ^{231}Pa par l'intensité du rayonnement γ de 300 kev au moyen d'un spectromètre à scintillations.

2/ Résultats expérimentaux

a) Extraction par l'hexone de ^{233}Pa à l'échelle des indicateurs

Les résultats mentionnés sur le tableau 7 et reportés sur la courbe de la figure 22 montrent, qu'à partir d'une concentration 5 M d'acide chlorhydrique dans la phase aqueuse, ^{233}Pa est extrait, par l'hexone, avec des rendements de l'ordre de 90 %. Aux acidités supérieures à 8 M, la phase aqueuse et la phase organique sont totalement miscibles. Dans des conditions strictement

identiques, Golden et Maddock mentionnent une extraction de ^{233}Pa , par l'hexone, égale à 97 %. (33)

Tableau 7

Pourcentage de ^{233}Pa extrait par l'hexone en fonction de la concentration initiale de HCl dans la phase aqueuse

Molarité de HCl	Pourcentage de ^{233}Pa extrait
2,9	0
4,2	50
5,1	87
5,8	90
6,9	89
8,0	89

b) Extraction par l'hexone de ^{231}Pa en Solution 10^{-5} M

Les résultats obtenus (tableau 8, figure 22) montrent que, pour une concentration de HCl dans la phase aqueuse au moins égale à 7 M, l'extraction de ^{231}Pa en solution 10^{-5} M s'effectue avec un rendement voisin de 100 %, alors que celle de ^{233}Pa , à l'échelle des indicateurs, dans des conditions identiques, ne dépasse pas 90 %.

Tableau 8

Pourcentage de ^{231}Pa extrait par l'hexone en fonction de la concentration de HCl dans la phase aqueuse

Molarité de HCl	Pourcentage de ^{231}Pa extrait
3	0
4	10
4,5	33
5	63
6	92
7	100

D'autre part, pour une acidité inférieure à HCl 6 M, le taux d'extraction de ^{231}Pa est plus faible que celui de ^{233}Pa . Le même effet peut être observé lors de l'extraction de Pa^{V} par différents composés organiques, d'autant plus marqué que la constante diélectrique ϵ du solvant est plus élevée. Goble et Maddock (35) ont montré, en particulier, que le coefficient de distribution de ^{231}Pa 10^{-5} M entre une phase aqueuse chlorhydrique et le nitrobenzène ($\epsilon = 34,82$) était plus faible d'un facteur 30 que celui de ^{233}Pa utilisé à des concentrations de $4-6 \cdot 10^{-10}\text{M}$, dans les mêmes conditions ; ce rapport est égal à 10 pour le $\beta\beta'$ dichlorodiéthyléther ($\epsilon = 21,2$). L'espèce extraite dans la phase organique serait, pour un solvant de constante diélectrique suffisamment élevée, d'autant plus dissociée que la concentration initiale du métal est plus faible. D'autre

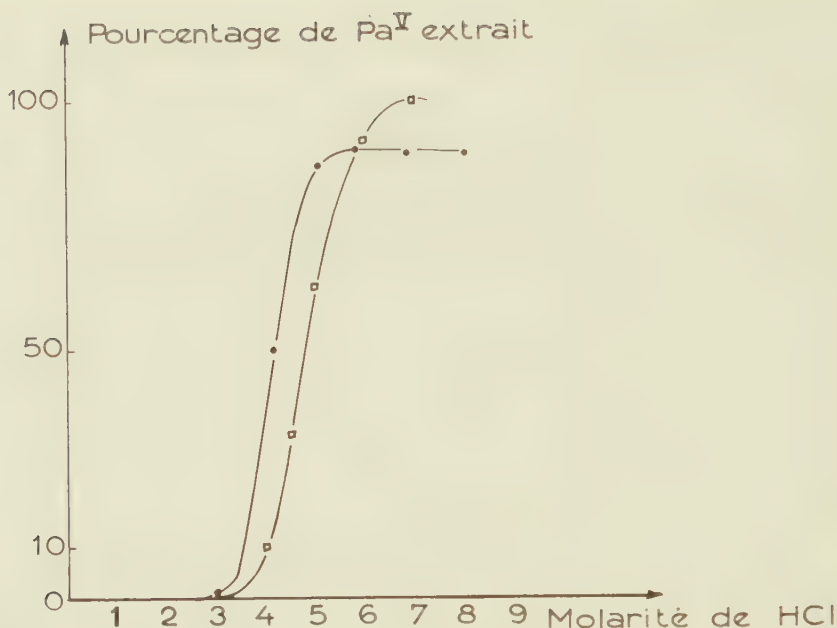


Figure 22 - Extraction de ^{233}Pa 10^{-2} M et de ^{231}Pa 10^{-5} M en fonction de la concentration initiale de HCl dans la phase aqueuse : ^{233}Pa —●—●—
 ^{231}Pa —□—□—□—

part, Pa^{V} , en quantité importante, peut aussi exister sous forme de composés plus ou moins polymérisés non extrayables. La dilution favoriserait donc son extraction. Saldick et Diamond ont, en particulier, étudié en détail l'influence de la constante diélectrique du solvant sur les rendements d'extraction.

c) Séparation du protactinium des principaux éléments inactifs présents dans les sources protactinifères

Les sources naturelles de protactinium sont constituées, comme nous l'avons déjà indiqué, principalement de Si^{IV} , Ti^{IV} , Fe^{III} , Zr^{IV} , et, en plus faible quantité, de Nb^{V} et Ta^{V} , en proportion variable suivant l'origine du minerai et les traitements antérieurs effectués sur celui-ci. Parmi ces éléments, seul Fe^{III} est extrait par l'hexone d'une solution chlorhydrique 6 M avec un rendement de 90 % comparable à celui de Pa^{V} , dans les mêmes conditions.

Cependant, la possibilité d'extraire Fe^{III} en solution HCl 7 M-HF 0,5 M par ce même solvant permettra de le séparer de Pa^{V} , ce dernier n'étant pas extrait dans ces conditions.

d) Purification radiochimique de Pa^{V}

Parmi les éléments radioactifs habituellement présents dans les sources protactinifères (Ra^{II} , Po^{IV} , Ac^{III} , Th^{IV} , U^{VI}), seul Po^{IV} est extrait, par l'hexone, d'une solution chlorhydrique 6 M avec un rendement appréciable. Dans les mêmes conditions expérimentales, l'extraction des autres éléments n'excède pas 5 %. Cependant, Po^{IV} peut être extrait, ainsi que Fe^{III} , par le solvant

précédent, d'une solution HCl 7 M-HF 0,5 M et être isolé de Pa^V, non extrait dans ce cas.

L'application de cette technique, déjà utilisée par Maddock et ses collaborateurs qui emploient la diisopropylcétone comme solvant (34), permet donc la purification de ²³¹Pa et l'obtention d'un produit radiochimiquement pur, à partir des sources naturelles.

B - PARTAGE DU PROTACTINIUM TETRAVALENT ENTRE UNE SOLUTION AQUEUSE CHLORHYDRIQUE 6 M ET L'HEXONE

1/ Mode opératoire

Toutes nos expériences ont été effectuées, à l'échelle des indicateurs, sur des solutions de ²³³Pa.

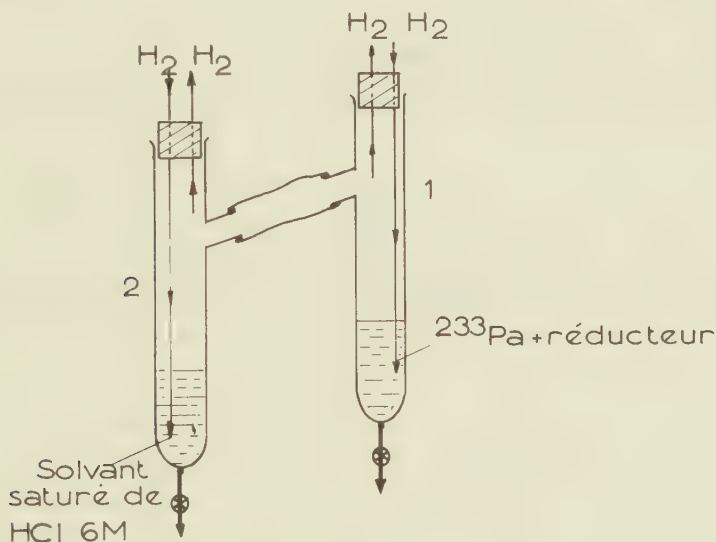


Figure 23 -

Les réductions étaient réalisées, en atmosphère d'hydrogène, dans le tube I représenté sur la figure 23. Après un temps déterminé, une fraction aliquote était transférée dans le tube II contenant le solvant préalablement purgé d'air par barbotage d'hydrogène et saturé de HCl 6 M. Les deux phases étaient alors agitées, décantées et l'activité de chacune d'elles était mesurée à l'aide d'un compteur Geiger-Müller.

Dans tous les cas, la phase aqueuse, avant extraction, était au moins HCl 6 M.

2/ Résultats expérimentaux

Nous avons employé deux réducteurs : le chrome bivalent et l'amalgame de zinc solide ou liquide déjà utilisés par Bouissières et Haïssinsky (12).

a) Réduction par le chrome bivalent

Nous avons constaté qu'en présence de chlorure chromeux 10^{-2} M, moins de 10 % du protactinium initialement présent sont extraits par l'hexone d'une solution chlorhydrique 6 M, alors que, dans les mêmes conditions d'acidité et en absence de réducteur, l'extraction de cet élément s'effectue avec un rendement de 90 %.

Si une phase cétonique contenant du protactinium pentavalent est mise au contact d'une solution chlorhydrique 6 M de chlorure chromeux ($\text{Cr}^{II} = 10^{-2}$ M), il est extrait à plus de 90 % dans la phase aqueuse.

Ce nouveau critère de réduction, basé sur la différence de partage des deux états d'oxydation du protactinium entre une phase aqueuse chlorhydrique 6 M et l'hexone, nous a permis d'étudier l'action d'autres agents réducteurs.

b) Réduction par l'amalgame de zinc

En atmosphère d'hydrogène, l'amalgame de zinc solide réduit lentement le protactinium. En effet, après un temps de contact de 5 heures, l'extraction par l'hexone n'est plus que de 20 %.

Nous avons également utilisé l'amalgame de zinc liquide (concentration de Zn dans l'amalgame de l'ordre de 1,5 %) et suivi la réduction en fonction du temps (tableau 9, figure 24). Après 5 h 30, le pourcentage de Pa^{IV} est voisin de 90 %.

Tableau 9

Pourcentage de protactinium réduit par l'amalgame de zinc liquide en fonction du temps

Temps de réduction	Pourcentage de Pa^{IV}
30 mn	0
1 h	4
1 h 45	28
2 h 15	39
2 h 30	54
3 h	75
4 h 45	87
5 h 30	89

D'autre part, nos expériences ont montré, qu'en présence d'une faible quantité de U (10^{-3} M), la réduction du protactinium est beaucoup plus rapide, la proportion de Pa^{IV} étant de l'ordre de 90 % après 30 mn seulement (tableau 10 figure 24). En effet, sous l'action de l'amalgame de zinc, U^{VI} est réduit à l'état de U^{III} , qui est lui-même suffisamment réducteur pour permettre à Pa^V de passer à l'état tétravalent ainsi qu'il a été montré par Muxart et Mjassoedov d'une manière qualitative (56).

c) Stabilité du protactinium tétravalent

Nous avons constaté, sur des solutions chlorhydriques 6 M de Pa^{IV} réduit par l'amalgame de zinc liquide, qu'après 24 h, l'extraction n'est encore que de 60 %.

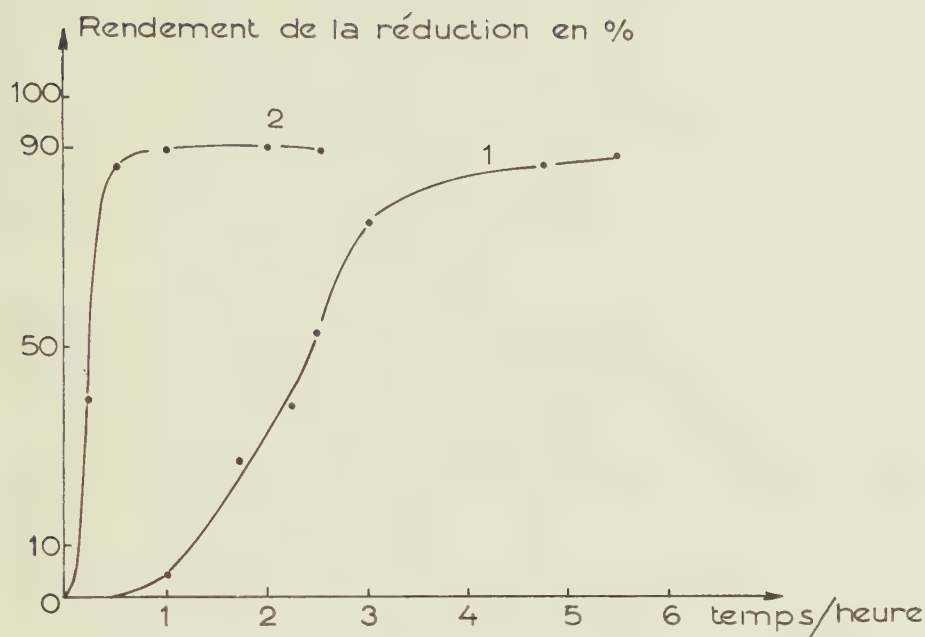


Figure 24 - Courbe 1 : réduction de Pa^{V} par l'amalgame de zinc liquide ; Courbe 2 : réduction de Pa^{V} par l'amalgame de zinc liquide en présence de $\text{U}^{\text{VI}} 10^{-3} \text{ M}$.

Tableau 10

Pourcentage de protactinium réduit par l'amalgame de zinc liquide en présence d'une solution de $\text{U} 10^{-3} \text{ M}$ en fonction du temps.

Temps de réduction	Pourcentage de Pa
15 m	40
30 mn	88
1 h	90
2 h	91
2 h 30	90

Si, d'autre part, une solution chlorhydrique 6 M de Pa^{IV} est diluée jusqu'à 3 M et réacidifiée ensuite jusqu'à la valeur initiale, le pourcentage d'extraction par l'hexone est de nouveau égal à 90 %, ce qui tend à montrer que, la réoxydation étant totale Pa^{IV} est plus stable en milieu chlorhydrique 6 M qu'en milieu chlorhydrique 3 M.

C - CONCLUSIONS GENERALES ET APPLICATIONS

L'analyse des résultats précédents montre que le protactinium, en solution chlorhydrique au moins 6 M, est, à l'échelle des indicateurs facilement extrait par l'hexone avec un rendement de l'ordre de 90 %.

De plus, l'hexone s'avère un excellent solvant, assez spécifique du protactinium. En effet, des éléments ou radioéléments fréquemment présents dans les sources naturelles protactinifères, seuls Fe^{III} et Po^{IV} ont des rendements d'extraction comparables à celui de Pa^V . Mais l'extraction de ceux-ci en solution HCl 7 M- HF 0,5 M par l'hexone étant encore possible, il sera facile de les séparer de Pa^V , l'extraction de ce dernier, en présence d'ions F^- , étant pratiquement nul.

Plusieurs extractions par l'hexone à partir d'une solution chlorhydrique 7 M suivies de retours en phase aqueuse HCl 7 M- HF 0,5 M permettent donc la séparation et la purification radiochimique du protactinium. A l'aide de cette technique, il nous a été possible de préparer des sources de ^{233}Pa de haute activité spécifique ainsi que des quantités de ^{231}Pa de l'ordre du mg.

L'hexone peut donc remplacer avantageusement la diisopropylcétone préconisée par différents auteurs, pour la séparation et la purification du protactinium.

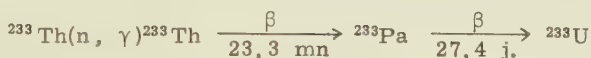
En second lieu, nous avons montré que Pa^{IV} n'était pas extrait par l'hexone d'une solution chlorhydrique 6 M. A cet état d'oxydation, le protactinium présente donc des analogies avec les éléments voisins, le thorium et le zirconium.

Cette propriété différencie nettement Pa^{IV} de Pa^V . Nous l'avons mise à profit pour étudier la cinétique de la réduction de Pa^V par Cr^{III} et l'amalgame de zinc et montrer que la présence d'uranium accélère l'action de l'amalgame de zinc liquide.

CHAPITRE V

PRÉPARATIONS DE SOURCES DE ^{231}Pa DE HAUTE ACTIVITÉ SPÉCIFIQUE

Le protactinium de masse 233 est préparé par irradiation neutronique de thorium 232 :



D'autres isotopes du protactinium, principalement ^{234}Pa (UZ, UX2) sont aussi formés au cours de ce processus, ainsi que des produits de fission provenant de l'action des neutrons rapides sur ^{232}Th et, éventuellement, des neutrons lents sur ^{233}U .

Dans la plupart des méthodes de séparations par extraction par solvants décrites jusqu'alors, la coprécipitation de cet élément, avec un entraîneur approprié, précède l'extraction qui est effectuée en présence ou non de re-largant (9) (18) (22) (32) (33) (51) (55) (57) (58) (59) (60).

Nous avons réalisé une séparation directe de ^{233}Pa , par extraction de son chlorure avec l'hexone, ce solvant étant choisi pour les raisons de spécificité et de commodité déjà énoncées (Cf chapitre IV).

A - MODE OPERATOIRE

L'activité spécifique du nitrate de thorium irradié, fourni par le C.E.N. de Saclay^(*) est, habituellement, de l'ordre de 40 $\mu\text{C/g}$. Le produit irradié est abandonné pendant 2 ou 3 jours, afin de laisser décroître les isotopes de courte période.

Le nitrate est alors transformé en chlorure par plusieurs dissolutions dans HCl 12 M, alternées avec des évaporations à sec. Le résidu est, ensuite, redissous dans la quantité minimale de HCl 7 M.

Deux extractions successives avec un égal volume d'hexone permettent de séparer presque quantitativement le protactinium. Après lavage de la phase organique avec HCl 7 M, ^{233}Pa est extrait en retour par une solution HCl

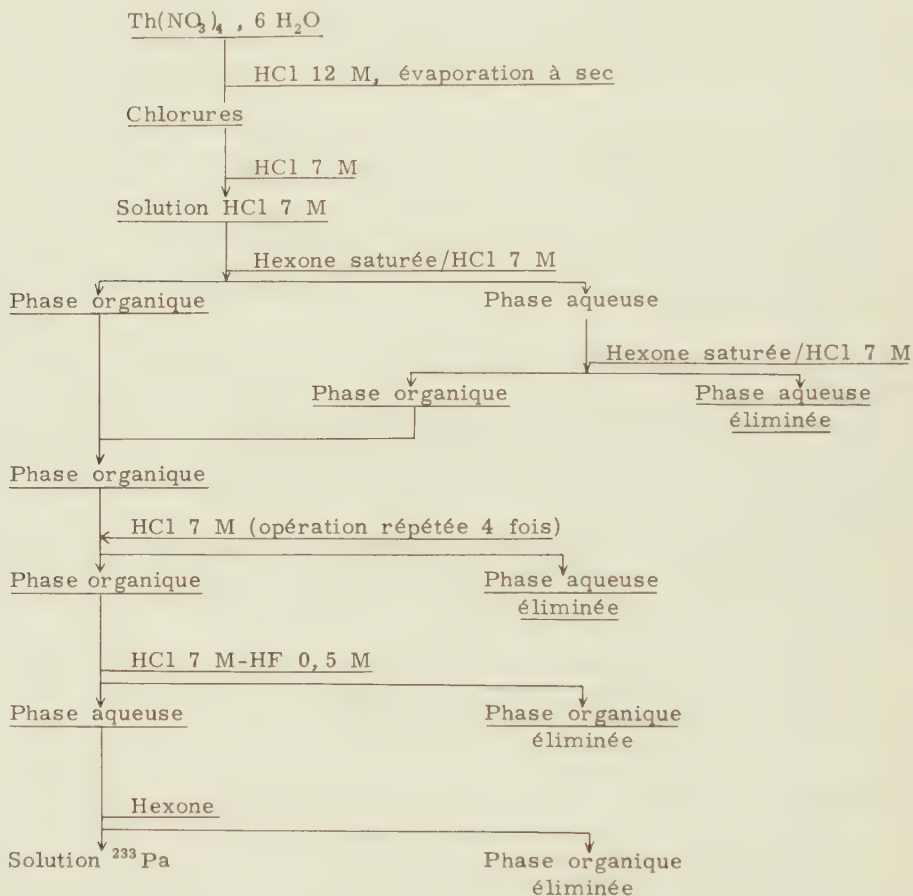
(*) Nous remercions le Personnel du Service des Radioéléments du CEN de Saclay qui nous a facilité la réalisation de ces irradiations.

7 M-HF 0,5 M. Celle-ci est enfin lavée avec de l'hexone pour éliminer totalement le fer, impureté fréquemment présente dans les cibles de thorium. Le rendement global de l'opération est de l'ordre de 85 %.

Le tableau 11 indique schématiquement les différents stades du traitement.

Tableau 11

Séparation de ^{233}Pa à partir de ^{232}Th irradié aux neutrons.



B - CONTROLE DE LA PURETE RADIOCHIMIQUE DE ^{233}Pa

Le spectre γ de l'isotope ^{233}Pa est caractérisé par l'existence de trois raies d'énergie 95, 320 et 416 keV (18). L'analyse de nos échantillons, au moyen d'un spectromètre à scintillations, nous a permis de constater l'absence d'autres pics.

Des sources, dites "sans matière", de ^{233}Pa , de très haute activité spécifique, préparées suivant la technique décrite, par Madame E. Pluchet, ont été utilisées par Albouy et Valadares pour l'étude, par spectrométrie magnétique, du spectre d'électrons de conversion interne de ce radionucléide (61).

CHAPITRE VI

PRÉPARATION

DE QUANTITÉS PONDÉRABLES DE ^{231}Pa

^{231}Pa , descendant de $\text{AcU}(^{235}\text{U})$, est présent, dans les minerais d'uranium, dans la proportion de $3,1 \cdot 10^{-7}$ g par g d'uranium ou encore de 0,95 g par g de radium.

Les sources naturelles de protactinium sont constituées par les résidus de traitements effectués dans le but d'extraire le radium ou l'uranium, c'est à dire les résidus siliceux provenant de l'attaque acide de la pechblende, les précipités de carbonates formés dans la solution d'attaque pour éliminer les principales impuretés qui accompagnent l'uranium et les solutions ou précipités résiduels, après extraction de cet élément par un solvant.

La concentration et l'isolement du protactinium ont fait l'objet de nombreux travaux, à l'échelle du laboratoire et à l'échelle industrielle.

Lors des premiers traitements, il était concentré par coprécipitation avec des entraîneurs, principalement le tantale et le zirconium. C'est ainsi que Hahn et Meitner (2) rapportent la préparation d'un produit brut contenant 6 mg de ^{231}Pa mélangé à 525 g de Ta_2O_5 .

Grosse isola, par la suite, 2 mg de Pa_2O_5 , à l'état pur, à partir d'un concentré préparé par Hahn et Meitner, puis 40 mg résultant d'un traitement de résidus siliceux de Joachimsthal (4).

Grosse et Agruss appliquèrent cette méthode à la séparation du protactinium contenu dans une tonne de ces mêmes résidus (8). Après l'obtention d'un produit constitué par de l'oxychlorure de zirconium contenant environ 10 % de son poids en protactinium, la majeure partie de l'entraîneur était éliminée par distillation de son tétrachlorure et, finalement, ^{231}Pa était précipité à l'état de peroxyde et transformé en oxyde : 100 mg de Pa_2O_5 furent préparés et la pureté contrôlée par analyse aux rayons X.

Graue et Kåding rapportent la préparation de 500 mg de cet élément par une méthode peu différente, à partir de 5,5 tonnes de résidus de Joachimsthal (11).

D'autres procédés d'enrichissement ont été envisagés : H. Emmanuel-Zavizziano a étudié l'entraînement du protactinium par l'hydroxyde de titane (6). Graue et Kåding signalent qu'il peut aussi être entraîné par un précipité d'hypophosphate de thorium (11). Bouissières et Haïssinsky proposent un procédé permettant l'élimination de la plupart des éléments présents en utilisant les autres comme entraîneurs, ce qui évite la dispersion du protactinium entre les différentes fractions (62). En fin de traitement, ils séparent Pa de Ti, Zr et Ta en précipitant PaF_4 .

Les techniques récentes d'extraction par solvants ont permis de simplifier considérablement ces préparations. De plus l'industrie de l'uranium fournit maintenant des concentrés moins difficiles à traiter que les résidus siliceux.

Les traitements effectués comportent généralement une concentration du protactinium par entraînement de celui-ci avec divers composés tels que la silice (63) (64), le bioxyde de manganèse (9) (59) ou le fluorure de baryum (33) et, ensuite, une séparation et une purification par extraction par solvants ou par adsorption sur une résine échangeuse d'ions.

Ainsi, Thompson traite le "précipité de carbonate" provenant du traitement, par un excès de Na_2CO_3 , de la solution acide d'attaque du minerai d'uranium (65). Le protactinium est concentré par entraînement avec du bioxyde de manganèse, adsorbé, après dissolution dans HF , sur une résine anionique, élué, et enfin purifié par extraction par solvant. Une vingtaine de mg de Pa_2O_5 a été préparée par ce procédé.

La solution nitrique, après séparation de l'uranium, constitue une source intéressante de protactinium du fait même que ce dernier est déjà en solution. Elson et al. ont préparé ainsi 35 mg de ^{231}Pa à partir de résidus provenant de traitements effectués par la compagnie "Mallinckrodt Chemical Work" (10). L'extraction, par le phosphate tributylque, est réalisée sur la solution faiblement nitrique (HNO_3 0,4 M) contenant 25 à 50 % du protactinium initial. Le mauvais rendement de l'opération, variant entre 5 et 35 %, provient probablement du fait que cet élément est partiellement à l'état colloïdal dans la phase aqueuse nitrique.

Par une méthode peu différente, Peppard et al. en obtiennent 15 mg à partir de ces mêmes produits (37).

Salutsky, Shaver, Elminger et Curtis traitent un insoluble protactinifère obtenu au cours de la séparation de l'uranium par un nouveau procédé (procédé Mallinckrodt modifié) (63). Après dissolution du résidu dans HCl M, le protactinium est concentré environ 400 fois par entraînement avec un précipité de silice ; après un traitement sodique, il est remis en solution HCl 9 M et isolé par fixation sur résine anionique Dowex 1 et élution par un mélange de HCl 9 M et HF 0,05 M. Le rendement est supérieur à 90 %.

Maddock et ses collaborateurs traitent un concentré de composition analogue en vue de la préparation de plusieurs centaines de mg de ^{231}Pa . Le produit est dissous dans HF . Des feuilles d'aluminium sont alors ajoutées. Sur celles-ci, il se forme un dépôt noir qui contient la quasi totalité du protactinium présent dans la solution. Après un traitement sodique et solubilisation du résidu dans HCl , les auteurs procèdent à une purification préliminaire par un cycle d'extractions utilisant la diisopropylcétone comme solvant. La purification finale comporte la précipitation de ^{231}Pa sous forme de peroxyde et d'heptafluorure K_2PaF_7 (66), (67).

Boussières, Sartorius et Sousselier ont examiné les possibilités d'extraire ^{231}Pa du minerai d'uranothorianite de Madagascar. L'attaque par HNO_3 concentré, à l'ébullition, laisse, dans l'insoluble siliceux, une proportion notable du protactinium initialement présent (68).

Collins et al. ont préparé dernièrement 125,95 g de ^{231}Pa , ce qui constitue la plus grosse quantité isolée jusqu'alors, à partir de 60 tonnes de résidus de traitement d'uranium (etheréal sludge) (13). Après dissolution du produit dans HNO_3 en présence de fluorure, l'uranium est séparé par extraction avec le tributylphosphate. Du chlorure d'aluminium est alors ajouté à la

phase aqueuse qui laisse déposer un précipité contenant ^{231}Pa , lequel, traité par une solution sodique concentrée, est ensuite redissous dans HCl concentré. ^{231}Pa est alors séparé par extraction avec la diisobutylcétone, purifié par adsorption sur résine anionique Deacidite FF en milieu HCl 8 M et élution avec un mélange HCl 8 M- HF 0,5 M.

Mais quelque soit la méthode utilisée, la préparation de ^{231}Pa reste une opération laborieuse par suite de sa grande dilution dans les minerais et de sa faible réactivité chimique.

De plus, aucun procédé ne peut être considéré comme général, chaque résidu protactinifère nécessitant, suivant son origine, un traitement approprié.

Disposant de divers produits provenant d'un traitement effectué à l'Annexe d'Arcueil de l'Institut du Radium sur des résidus siliceux d'attaque de pechblende de Joachimsthal, nous nous sommes proposés d'en extraire le protactinium.

Ces concentrés étaient, d'une part, des résidus insolubles dans HCl , constitués principalement par de la silice et, en faible proportion, par du zirconium, du fer, de l'argent etc..., et, d'autre part, des cristaux de sulfate double de zirconium et de potassium, le zirconium ayant été utilisé comme entraîneur du protactinium pour précipiter ce dernier dans les solutions d'attaque chlorhydriques.

A - MODE OPERATOIRE

1/ Résidus siliceux protactinifères

Après plusieurs essais, nous avons obtenu les meilleurs résultats de solubilisation des résidus siliceux d'un poids total de 6 kg par des attaques avec HF concentré, alternées avec des fusions au bisulfate de sodium.

Le processus de mise en solution comportait les opérations suivantes :

a) attaque du résidu siliceux par HF 20 M à la température du bain-marie afin de solubiliser la silice. Après décantation, les jus fluorhydriques étaient évaporés, en présence de H_2SO_4 , jusqu'à fumées blanches.

b) Fusion de l'insoluble fluorhydrique provenant de l'opération précédente avec du bisulfate de sodium. La masse fondue était reprise par HCl M et l'ensemble filtré. Le précipité était de nouveau attaqué et le cycle répété jusqu'à obtention d'un résidu exempt de protactinium.

c) Elimination de la silice résiduelle contenue dans les solutions chlorhydriques et sulfuriques par ébullition avec de la soude en excès. Les hydroxydes étaient ensuite dissous dans HCl 12 M et l'acidité ajustée à 7 M.

d) Extraction de ^{231}Pa par l'hexone, selon les conditions définies précédemment (Cf chapitre IV).

2/ Cristaux de sulfates doubles de zirconium et de potassium protactinifères

Les cristaux de sulfates doubles de zirconium et de potassium (poids total 4 kg.) étaient dissous dans HCl M à l'ébullition. Le traitement était ensuite conduit comme précédemment (traitements c et d) ; les diverses opérations sont représentées schématiquement sur les tableaux 12 et 13.

^{231}Pa était dosé, dans les différentes fractions par mesure du courant produit par son rayonnement , dans une chambre d'ionisation associée à une installation piézoélectrique et à un électromètre à quadrant.

Tableau 12

Traitement des résidus siliceux protactinifères.

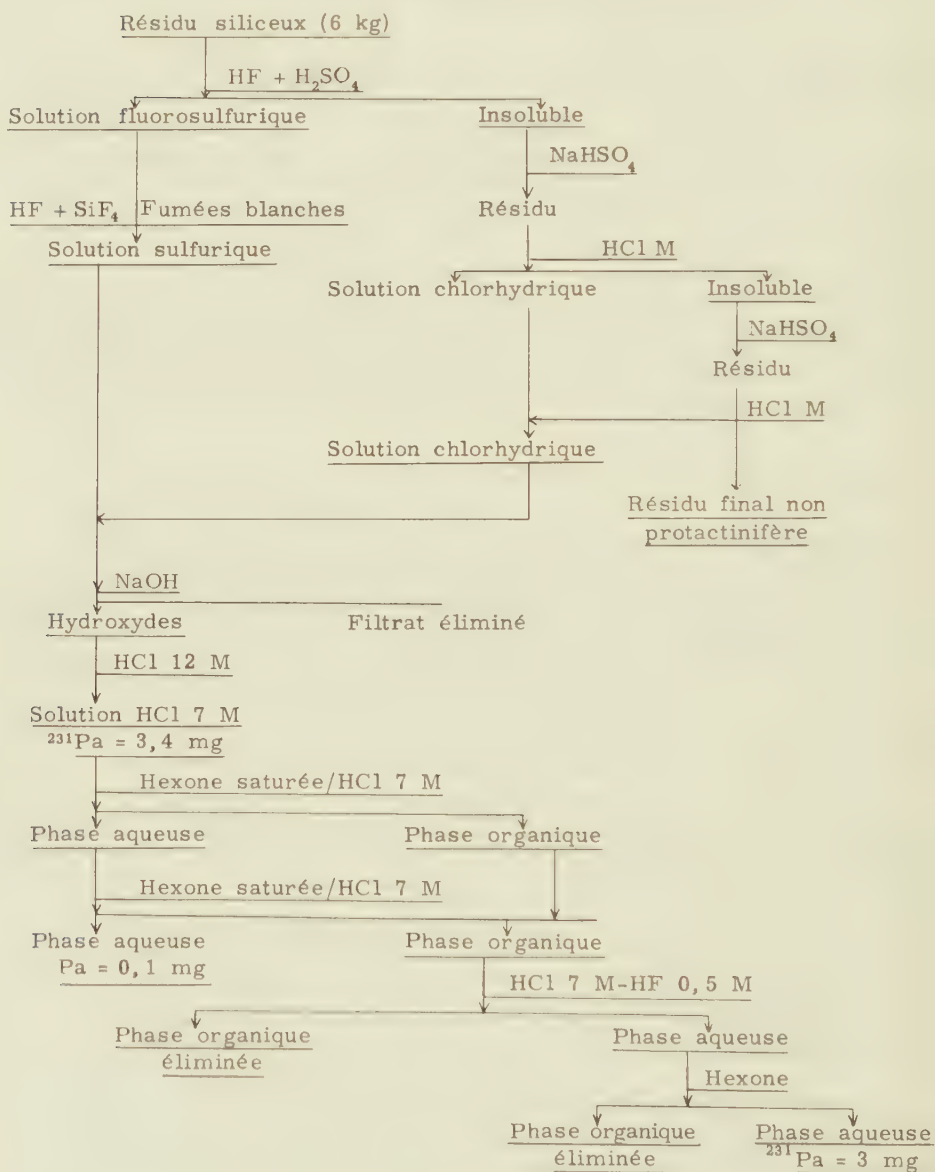
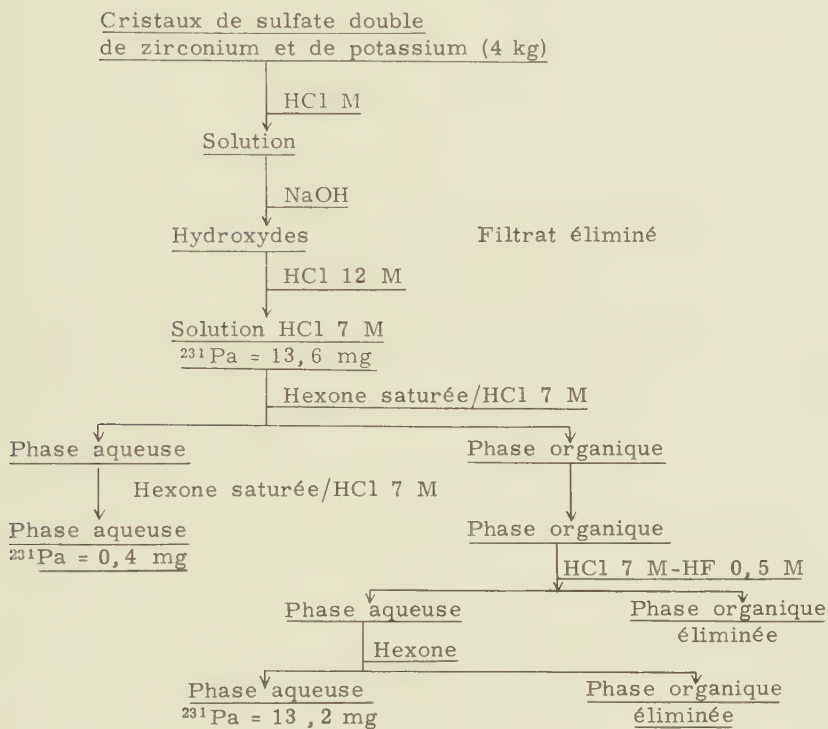


Tableau 13

Traitement des sulfates doubles de zirconium et de potassium protactinifères.



B - RESULTATS

A partir de 10 kg de divers résidus, contenant 20 mg de ^{231}Pa , nous avons obtenu environ 100 mg d'un produit brut en renfermant 16,2 mg. Le rendement global du traitement a donc été de l'ordre de 80 %.

A partir d'une fraction du concentré précédent, les mêmes techniques de séparation nous ont permis de préparer une source de $1/10^{\text{e}}$ de mg de ^{231}Pa très pur destiné à des expériences de physique nucléaire.

La pureté radiochimique a été contrôlée par la présence exclusive, dans le spectre γ du produit, des raies de 27, 95 et 300 kev. caractéristiques du rayonnement de ^{231}Pa .

CHAPITRE VII

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

La grande dilution de ^{231}Pa dans les minerais, sa faible réactivité chimique associée à certaines anomalies de son comportement, en présence d'éléments de propriétés voisines, peu connu dans les détails, rendent fort difficile son isolement, notamment par les méthodes de coprécipitation.

La mise en oeuvre, ces dernières décades, de méthodes de séparation et de purification par extraction par solvants, chromatographie, électrophorèse et adsorption sur papier, a, d'une façon générale, beaucoup simplifié les séparations radiochimiques.

Nous nous sommes donc proposés d'appliquer ces méthodes à la séparation du protactinium des principaux constituants des minerais protactinifères et des radioéléments habituellement présents dans ceux-ci.

Pour ce qui concerne l'extraction par solvants du protactinium qui a déjà fait l'objet de nombreuses recherches, nous avons montré que l'hexone, offre des avantages comparables à ceux de la diisopropylcétone qui avait été préconisée par divers auteurs. En utilisant l'isotope artificiel ^{233}Pa , à l'échelle des indicateurs, nous avons étudié les conditions d'extraction, par ce solvant, du protactinium en milieu chlorhydrique. L'hexone permet d'isoler aisément cet élément à l'état pentavalent, en solution HCl 7 M, d'un mélange contenant principalement Si^{IV} , Ti^{IV} , Zr^{IV} , Nb^{V} , Ta^{V} ainsi que Ra^{II} , Ac^{II} , Th^{IV} et U^{VI} . Seuls sont extraits, avec des rendements comparables, Fe^{III} et Po^{IV} ; toutefois une extraction en retour de Pa^{V} par un mélange HCl 7 M- HF 0,5 M le sépare de ces deux éléments.

Plusieurs cycles d'opérations de ce type permettent ainsi d'obtenir le protactinium chimiquement et radio-chimiquement pur. L'application de ce procédé à la séparation de ^{231}Pa , à partir de divers résidus de traitement de silice de Joachimsthal, a pu être réalisée avec succès. Nous avons obtenu un concentré d'environ 100 mg contenant 16,2 mg de l'élément avec un rendement global de 80 %. Une purification complémentaire, effectuée sur une fraction aliquote du concentré précédent, nous a permis d'isoler des quantités de l'ordre du $1/10^{\circ}$ de mg de ^{231}Pa très pur.

Cette méthode a, également été employée pour séparer ^{233}Pa du nitrate de thorium irradié aux neutrons et préparer des sources, de haute activité spécifique, destinées à des expériences de physique nucléaire.

Dans le but d'isoler des micro et semi-micro-quantités de cet élément, nous avons, d'autre part, étudié sa séparation par chromatographie, électrophorèse et adsorption sur papier. Seule la première méthode avait donné lieu, jusqu'alors à quelques recherches sur le protactinium.

Nous avons donc cherché à isoler Pa^{V} de certains des éléments précités par chromatographie sur papier avec des solvants contenant HF ; la présence de cet acide favorise la dissolution de l'élément et évite les phénomènes de précipitation par hydrolyse.

C'est ainsi qu'il est possible de séparer Pa^{V} de ses homologues Ta^{V} et Nb^{V} et aussi de Po^{IV} avec le mélange butanol-HCl 12 M-HF 20 M-eau (50 : 25 : 1 : 24). On peut remarquer que la variation des vitesses de migration ($R_{f_{\text{Pa}}} < R_{f_{\text{Nb}}} < R_{f_{\text{Ta}}}$), bien que non conforme au sens de la classification périodique, est cependant similaire à l'ordre d'extraction par l'hexone de ces éléments en présence de HF. En effet, dans ces conditions, alors que Pa^{V} n'est pratiquement pas extrait, Nb^{V} l'est partiellement et Ta^{V} totalement.

Avec le mélange butanol-HCl 12 M-HF 20 M-eau (50 : 33,3 : 1 : 15,7) on peut séparer Pa^{V} de Fe^{III} et Ti^{IV} . Par contre, ce type de solvant ne permet pas de séparer Pa^{V} de Zr^{IV} et Hf^{IV} .

Nous avons, de même, recherché les conditions de séparations, par électrophorèse sur papier, du protactinium en solution fluorhydrique pour les raisons déjà exposées. Il est possible, en milieu HF M ou HCl 0,6 M-HF M, sous une tension de 150 volts (champ électrique 5 volts/cm), de séparer Pa^{V} de Ti^{IV} , Fe^{III} , Zr^{IV} , Th^{IV} .

Cette technique, à l'inverse de la précédente, permet donc de séparer Pa^{V} de Zr^{IV} , mais non de Ta^{V} et Nb^{V} .

Nous avons ensuite étudié l'adsorption sur papier de Pa^{V} en présence de certains acides organiques complexants.

Les résultats montrent que Pa^{V} est presque totalement désorbé par une solution citrique à 1 %. Par contre, des solutions tartrique ou oxalique à 1 %, ou acétique à 1 ou 30 % ne l'éluent pas. En milieu oxalique à 1 %, Pa^{V} est séparé de Ta^{V} et Nb^{V} , ces deux derniers migrant avec le front du liquide.

Nous avons porté une attention particulière à l'étude de l'extraction par solvant du protactinium tétravalent sur laquelle on n'avait, jusqu'alors, aucune donnée. Nous avons montré, qu'à l'échelle des indicateurs, le protactinium, réduit à l'état d'oxydation IV par le chlorure chromeux ou l'amalgame de zinc liquide n'est pratiquement pas extrait par l'hexone d'une solution HCl 6 M, alors que, dans des conditions identiques, le rendement d'extraction de Pa^{V} est de 90 %. Nous avons utilisé cette nouvelle méthode de séparation de Pa^{IV} et Pa^{V} pour préciser certaines conditions de la réduction de Pa^{V} . En particulier, nous avons observé que la durée de la réduction par l'amalgame de zinc liquide est fortement réduite par la présence de faibles quantités de U^{VI} . Enfin nous avons mis en évidence l'accroissement de la stabilité de Pa^{IV} en milieu chlorhydrique lorsque la concentration de l'acide augmente.

Ce travail a été effectué à l'annexe d'Arcueil de l'Institut du Radium.

Je tiens à rendre hommage à la mémoire de MM. les Professeurs F. Joliot et I. Joliot-Curie.

Je remercie très vivement MM. les Professeurs M. Haïssinsky et G. Bouissières de m'avoir dirigé dans ce travail. Je les prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour leurs conseils

éclairés et les encouragements qu'ils m'ont prodigués tout au long de cette étude.

J'exprime toute ma reconnaissance à Mr M. Lederer qui m'a initié aux techniques de chromatographie et d'électrophorèse.

Je tiens également à remercier Mr R. Muxart, Maître de Recherches, Chargé de la Direction du Laboratoire d'Arcueil, de m'avoir aidé de ses conseils dans la rédaction de cette thèse.

J'exprime toute ma sympathie au Personnel du Laboratoire pour l'aide qu'il m'a apportée.

Mes remerciements vont, enfin, au Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a accordé une allocation durant l'exécution de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K. FAJANS und O. GÖHRING, Physik. Z. 1913-14 -877
- (2) O. HAHN und L. MEITNER, Naturw. 1918-6-324
Ber. 1919-52-1812
- (3) F. SODDY and J.A. CRANSTON, Proc. Roy. Soc. 1918-94 -384
- (4) A.V. GROSSE, Naturw. 1927-15-766
Naturw. 1932-20-505
Ber. 1928-61-233
- (5) H.W. KIRBY, J. Inorg. Nucl. Chem. 1961-18-8
- (6) H. EMMANUEL-ZAVIZZIANO, C.R. 1935-200-1843
C.R. 1936-202-1052
- (7) DA-TCHANG-TCHENG, Bull. Soc. Chim. 1936-3-271
- (8) A.V. GROSSE und M. AGRUSS, Ind. Eng. Chem. 1935-27-422
- (9) A.G. MADDOCK and G. MILES, J. Chem. Soc. 1949-S-248
J. Chem. Soc. 1949-S-253
- (10) R.E. ELSON, G. MASON, D.F. PEPPARD, P.A. SELLERS, M.H. STUDIER, J. Amer. Chem. Soc. 1951-43-4974
- (11) G. GRAUE und H. KADING, Naturw. 1934-22-387
Angew. Chem. 1934-47-652
- (12) M. HAISSINSKY et G. BOUSSIÈRES, C.R. 1948-226-573, G. BOUSSIÈRES et M. HAISSINSKY, J. Chem. Soc. 1949-S-256
- (13) D.A. COLLINS, J.J. HILLARY, G.M. PHILLIPS, DEG Report 18W, N. JACKSON, F.G.J. ROGERS, J.F. SHORT, AERE R-3311
- (14) R. CONSDEN, H. GORDON and A.J.P. MARTIN, Biochem. J. 1944-38 -224.
- (15) M. LEDERER, Anal. Chim. Acta 1948-2-261
- (16) T.V. ARDEN, F.H. BURSTALL, G.R. DAVIES, J.A. LEWIS and R.P. LINSTED, Nautre 1948-162-691
- (17) A.J.P. MARTIN and R.L.M. SYNGE, Biochem. J. 1941-35 -358
- (18) A.J. FUDGE and J.L. WOODHEAD, Analyst 1956-81-417
- (19) M. LEDERER, Anal. Chim. Acta 1953-8-134

- (20) A. GRAND-CLEMENT, Z. JAKOVAC, M. LEDERER, E. PLUCHET
Proceedings of the International Symposium on Microchemistry 1958
- (21) R.G. DE CARVAHLO et M. LEDERER, Congrès International de Chimie
Analytique, Lisbonne 1956
- (22) A.T. CASEY and A.G. MADDOCK, J. Inorg. Nucl. Chem. (1959-10-289)
- (23) R. GUILLAUMONT, R. MUXART, G. BOUSSIÈRES et M. HAISSINSKY,
J. Chim. Phys. 1960-1019
- (24) M. LEDERER and S. KERTES, Anal. Chim. Acta 1956-15-226
- (25) J. SALDICK, J. Phys. Chem. 1956-60-500
- (26) R.M. DIAMOND, J. Phys. Chem. 1957-61-69
J. Phys. Chem. 1957-61-75
- (27) T. WIELAND und E. FISCHER, Naturw. 1948-35-29
- (28) H.D. GREMER und A. TISELIUS, Biochem. Z. 1950-320-273
- (29) E.L. DURRUM, J. Amer. Chem. Soc. 1950-72-2943
- (30) T. SCHÖNFELD und E. BRODA, Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta 1951- -
37-537
- (31) W.M. GARRISON and J.C. HAMILTON, Chem. Rev. 1951-49-237
- (32) E.K. HYDE and M.J. WOLF, Report CB-3810, April 30, 1947
- (33) J. GOLDEN and A.G. MADDOCK, J. Inorg. Nucl. Chem 1956-2-46
- (34) A.G. GOBLE, J. GOLDEN, A.G. MADDOCK, Canad. J. Chem. 1956-34-
284
- (35) A.G. GOBLE and A.G. MADDOCK J. Inorg. Nucl. Chem. 1958-7-94
- (36) D.C. OVERHOLT, F.L. STEAHLY et al., Reports Mon-T-253, Mar. 15
1947, p. 89ff, and Mon-N-125, 1946.
- (37) D.F. PEPPARD, G. MASON and M.H. GERGEL, J. Inorg. Nucl. Chem.
1957-3-370
- (38) D.F. PEPPARD and Coworkers, Report ANL-4490, 1950, pp. 64-74 and
private communications.
- (39) R.E. ELSON, P.A. SELLERS, J.F. MECH, G.W. MASON, E.C. JANDA
J.C. SULLIVAN, J.R. HUIGENZA, and M.H. STUDIER, Report ANL-
4411, Feb. 13, 1950
- (40) V.B. SHEVCHENKO, V.A. MIKHAILOV et YU P. ZAVALSKII, Zhur.
Neorg. Khim. 1958-3-1955
- (41) C. CARLESON, Svensk. kem. Tidskr. 1958-70-55
- (42) A.J. FUDGE and J.L. WOODHEAD, Chem. and Ind. 1957-33-1122
- (43) F.L. MOORE, Anal. Chem. 1957-29-1660
- (44) F.L. MOORE and S.A. REYNOLDS, Anal. Chem. 1957-29-1956
- (45) C.J. HARDY, D. SCARGILL and J.M. FLETCHER J. Inorg. Nucl.
Chem. 1958-7-257
- (46) W.E. KEDER, J.C. SHEPPARD, A.S. WILSON J. Inorg. Nucl. Chem.
1960-12-327

- (47) F.L. MOORE, Anal. Chem. 1955-27-70
- (48) T. ISHIMORI, E. NAKAMURA, Bull. Chem. Soc. Japan 1959-32-7
- (49) Q. VAN WINKLE, Travaux non publiés
- (50) W.W. MEINKE, Reports AECD-2738, oct 15 1949 and AECD-2750 Aug 30 1949
- (51) F. HAGERMAN, M.H. STUDIER, A. GHIORSO, Report CF-3796 1947
- (52) K.A. KRAUS and Q. VAN WINKLE, Reports ORNL-65 Aug 9 1948 and ORNL-176 Nov 9 1949
- (53) R. ELSON et al., Travaux non publiés
- (54) K.A. KRAUS and Q. VAN WINKLE, Report CC-3365, June 30, 1946 and Report ORNL-239 Feb 17 1949
- (55) K.A. KRAUS and A. GAREN, Reports ORNL-65, Aug 9, 1948, pp 18-24 and ORNL-176, Nov 9, 1949 pp 9-11
- (56) R. MUXART et B. MJASSOEDOV, Communications personnelles.
- (57) W.W. MEINKE, J. Chem. Phys. 1952-20-754
- (58) J.W. GOFMAN and G.T. SEABORG, The Transuranium Elements, par SEABORG, KATZ et MANNING. Nat. Nucl. Energy, Series IV, 14B p 1427, Mc Graw Hill, New-York, 1949
- (59) L. KATZIN and R.W. STOUGHTON, J. Inorg. Nucl. Chem. 1956-3-229
- (60) C.A. GOODALL and R.L. MOORE, J. Inorg. Nucl. Chem. 1959-11-290
- (61) G. ALBOUY et M. VALADARES, J. Phys. Rad. 1959-20-816
- (62) G. BOUSSIÈRES et M. HAISSINSKY, Bull. Soc. Chim. 1951-18-557
- (63) M.L. SALUTSKY, L. SHAVER and A. ELMINGER, J. Inorg. Nucl. Chem. 1956-3-289
- (64) A.V. GROSSE und M. AGRUSS, J. Amer. Chem. Soc. 1935-57-438
- (65) S.G. THOMPSON, Report AECD-1897, 1948
- (66) A.G. MADDOCK, XVI^e Congrès International de Chimie, Paris, 1957
- (67) A.G. GOBLE, J. GOLDEN, A.G. MADDOCK and D. J. TOMS, Process Chemistry, Progress in Nuclear Energy, Series III Volume 2, p 86, 1958
- (68) G. BOUSSIÈRES, R. SARTORIUS et Y. SOUSSELIER, Ibid, p 101.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction	5
Chapitre I - Chromatographie sur papier du protactinium pentavalent	9
Chapitre II - Electrophorèse sur papier du protactinium pentavalent	21
Chapitre III - Adsorption sur papier du proctatinium pentavalent ...	27
Chapitre IV - Partage entre solvants du protactinium pentavalent et du protactinium tétravalent	37
Chapitre V - Préparation de sources de ^{233}Pa de haute activité spécifique	45
Chapitre VI - Préparation de quantités pondérables de ^{231}Pa	47
Chapitre VII - Conclusions générales	53
Bibliographie	56

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"EXTRACTION PAR METAUX LIQUIDES".

Vu et approuvé :

Paris, le 7 mars 1967

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY

Vu

et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques
T Y P O - O F F S E T
GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 131
1967

